



# Composites Hybrides Organiques/Inorganiques Pour la Conversion de l'Énergie et l'Optoélectronique

Johann Bouclé

## ► To cite this version:

Johann Bouclé. Composites Hybrides Organiques/Inorganiques Pour la Conversion de l'Énergie et l'Optoélectronique. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université de Limoges, France, 2015. tel-01132515

**HAL Id: tel-01132515**

**<https://hal.science/tel-01132515>**

Submitted on 17 Mar 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives| 4.0 International License

**Université de Limoges**  
Faculté des Sciences et Techniques

Mémoire présenté à l'Université de Limoges pour l'obtention de

## **L'Habilitation à Diriger des Recherches**

Présenté par

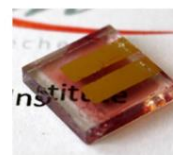
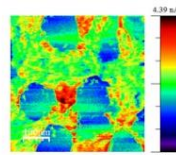
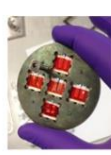
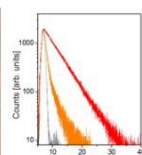
**Johann Bouclé**

Maître de Conférences, Université de Limoges  
Institut XLIM, CNRS UMR 7252  
Département MINACOM, équipe Optoélectronique Plastique

## **Composites Hybrides Organiques/Inorganiques Pour la Conversion de l'Énergie et l'Optoélectronique**

Soutenue le 13 Mars 2015 devant le jury composé de :

<b>Mr Daniel LINCOT (Pres.)</b>	IRDEP (UMR 7174), Chimie ParisTech/EDF, Paris	<i>Rapporteur</i>
<b>Mr Thierry TOUPANCE</b>	ISM (UMR 5255), Université de Bordeaux 1	<i>Rapporteur</i>
<b>Mr Peter REISS</b>	CEA-INAC/SPRAM, Grenoble	<i>Rapporteur</i>
<b>Mme Jenny NELSON</b>	Imperial College London, UK	<i>Examineur</i>
<b>Mr Luc BROHAN</b>	IMN (UMR 6502), Nantes	<i>Examineur</i>
<b>Mr Jörg ACKERMANN</b>	CINAM (UMR 7325), Marseille	<i>Examineur</i>
<b>Mr Fabrice ROSSIGNOL</b>	SPCTS (UMR 7315), Limoges	<i>Examineur</i>
<b>Mme Valérie MADRANGEAS</b>	XLIM (UMR 7252), Université de Limoges	<i>Examineur</i>
<b>Mr André MOLITON</b>	XLIM (UMR 7252), Université de Limoges	<i>Invité</i>
<b>Mr Bernard RATIER</b>	XLIM (UMR 7252), Université de Limoges	<i>Chargé de suivi</i>





<b>Avant-propos et remerciements</b>	<b>5</b>
<b>Chapitre I : Parcours et informations personnelles</b>	<b>7</b>
<b>I.1. Curriculum Vitae</b>	<b>9</b>
I.1.a) Etat civil	9
I.1.b) Formation	9
I.1.c) Parcours Professionnel	10
I.1.d) Bibliométrie	10
<b>I.2. Activités contractuelles de Recherche</b>	<b>11</b>
<b>I.3. Implication dans les Réseaux et Responsabilités</b>	<b>11</b>
<b>I.4. Activités d'encadrement doctoral et postdoctoral</b>	<b>12</b>
<b>I.5. Activités d'Enseignement (2002-2014)</b>	<b>14</b>
<b>Chapitre II : Bilan des Activités de Recherche</b>	<b>15</b>
<b>II.1. Contexte Général des Recherches</b>	<b>17</b>
<b>II.2. Bref rappel du travail de doctorat et d'ATER (2001-2005)</b>	<b>23</b>
<b>II.3. Dispositifs hybrides pour le photovoltaïque</b>	<b>27</b>
II.3.a) Bref état de l'art des filières hybrides pour le photovoltaïque	27
II.3.b) Hétérojonctions hybrides (travaux de post-doctorats)	32
II.3.c) Cellules sensibilisées à colorant à l'état solide (poste MCF)	39
<b>II.4. Composites polymères / nano-objets pour le photovoltaïque et l'optoélectronique</b>	<b>57</b>
II.4.a) Optimisation de cellules solaires organiques P3HT:PCBM	57
II.4.b) Composites P3HT/NTC à propriétés de transport améliorées	64
<b>II.5. Contributions dans les domaines de la caractérisation optoélectronique avancée et des bonnes pratiques de mesures des rendements photovoltaïques</b>	<b>68</b>
II.5.a) Banc de mesure de décroissances de photo-tensions et photo-courants en régime transitoire	68
II.5.b) Photoluminescence en régime continu et en régime transitoire	70
II.5.c) Bonnes pratiques de mesures des performances photovoltaïques	72
<b>Chapitre III : Projet de Recherche</b>	<b>75</b>
<b>III.1. Dispositifs hybrides innovants pour le photovoltaïque</b>	<b>78</b>
III.1.a) Cellules solaires sensibilisées par des puits quantiques ( <i>quantum dots</i> ) de type p solides (p-type ssQSSC)	78
III.1.b) Composites innovants TiO <sub>2</sub> /nanostructures de carbone	82
<b>III.2. Récupération d'énergie pour capteurs autonomes</b>	<b>86</b>
III.2.a) Contexte du LABEX SIGMA-LIM	86
III.2.b) Dispositifs à récupération d'énergie	88
III.2.c) Développements proposés	92
<b>III.3. Communications optiques sans fils</b>	<b>98</b>
<b>Conclusion générale</b>	<b>103</b>
<b>Annexes</b>	<b>105</b>
<b>Annexe 1 – Publications marquantes</b>	<b>107</b>
<b>Annexe 2 – Liste complète des publications</b>	<b>109</b>
<b>Bibliographie générale</b>	<b>119</b>



## **Avant-propos et remerciements**

Ce manuscrit d'Habilitation à Diriger des Recherches dresse le bilan de mon activité sur la période 2005-2014, centrée sur **l'étude des systèmes hybrides organiques/inorganiques pour l'optique non linéaire et l'optoélectronique**. En particulier, les développements effectués depuis ma nomination au sein de l'Institut XLIM UMR 7252 (Université de Limoges/CNRS) en 2007 en tant que Maître de Conférences feront l'objet d'une présentation détaillée synthétique, me permettant de dégager dans une dernière partie les principales perspectives pour lesquelles je propose un investissement dans les années à venir. Le manuscrit s'articule ainsi en trois chapitres principaux.

Le premier, sous la forme d'un *curriculum vitae* détaillé, présente une synthèse de mon parcours professionnel et de mes diverses responsabilités, depuis l'obtention de mon doctorat de Physique en 2004. Il synthétise aussi l'ensemble de ma contribution à l'encadrement de la recherche et donne une vision très synthétique de mon activité d'enseignement. Le second chapitre dresse le bilan de l'ensemble de mes activités de recherche, depuis mes travaux postdoctoraux au Royaume-Uni, jusqu'aux derniers développements de mon activité à Limoges. Je décrirai ainsi les différents projets dans lesquels j'ai été impliqué, notamment dans le domaine des matériaux et dispositifs hybrides pour la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire. Finalement, le dernier chapitre présentera plusieurs perspectives de recherche que je propose d'explorer dans les années à venir. S'appuyant sur la modularité des dispositifs hybrides, les projets que je décris permettent d'envisager des contributions à court terme et à plus long terme dans le domaine de l'optoélectronique pour l'énergie et des télécommunications optiques.

Avant de passer au corps de ce manuscrit, je tiens tout d'abord à remercier de façon très sincère l'ensemble des membres du Jury ayant accepté d'évaluer ce travail. Leur expertise parfaitement identifiée au niveau national et international a été pour moi le moteur le plus efficace pour élaborer cette synthèse et présenter sous ses meilleurs aspects (je l'espère) le bilan de mes activités. Je remercie ainsi Messieurs Daniel Lincot, Thierry Toupance et Peter Reiss pour avoir accepté de rapporter ce travail, et j'adresse mes plus vifs remerciements à Messieurs Luc Brohan, Jörg Ackermann, Fabrice Rossignol et Madame Valérie Madrangeas pour l'avoir examiné.

*I would like to address a special acknowledgment to Ms Jenny Nelson, Professor of Physics at the Imperial College London, for her friendly participation to this process. It was for me highly important, as my short stay in the Blackett Laboratory in 2005-2006 still occupies the first line in my best research memory list. I especially thank her again for her kindness and humanity.*

J'adresse un merci particulier à Mr André Moliton, professeur émérite à l'Université de Limoges, pour sa participation à ce jury. C'est aussi l'occasion de le remercier pour la confiance qu'il a su me témoigner lors de mon recrutement. D'un point de vue plus scientifique, je ne peux que souligner l'importance de sa contribution dans le domaine de l'Optoélectronique Organique et Moléculaire, sur laquelle nous nous appuyons régulièrement au laboratoire, au travers de ses ouvrages qui résonnent toujours dans l'équipe comme les références indispensables à notre quotidien. Finalement, je remercie très amicalement Bernard Ratier, désigné « chargé de suivi » de ce bilan d'HDR, pour ses conseils éclairés (par OLED) et son

impulsion (alimentés par micro-sources hybrides photovoltaïques) pour me décider à finaliser enfin cette rédaction. Au-delà de son immense compétence scientifique, j'apprécie en particulier le côté « bon enfant » qui le caractérise, très propice à l'émergence d'idées innovantes, ainsi que ses « bons mots », qui participent à l'ambiance agréable du laboratoire et à sa légende personnelle.

Ce bilan est aussi pour moi l'occasion de souligner l'importance des échanges scientifiques et humains qui ont jalonné mon parcours, et qui ont permis que ce bilan soit possible. Je remercie dans un premier temps l'ensemble des étudiants ayant choisi de m'aider à développer ces activités, au travers des stages ou des thèses que j'ai eu plaisir à encadrer ou co-encadrer. De même, j'exprime mes plus vifs remerciements aux collègues français ou étrangers que j'ai eu plaisir à côtoyer tout au long de mon parcours, et qui ont contribué ou contribuent encore à mon épanouissement scientifique. Leurs apports dans mes activités affleureront tout au long des chapitres de ce manuscrit, bien que mon seul regret soit de ne pas être en mesure d'en faire une liste exhaustive.

Je remercie finalement l'ensemble des collègues permanents de l'équipe Optoélectronique Plastique (Bruno, Thierry, Remi, Cathy, et maintenant Sylvain), pour leur bonne humeur permanente et pour rendre le travail à Limoges si facile. Je pense qu'il est rare de pouvoir évoluer dans une équipe où les rapports humains sont si simples. J'associe aussi à ces remerciements Valérie Madrangeas, directrice du Département des Micro et Nanotechnologies pour composants Optoélectroniques et Microondes (MIANCOM) et Marie-Laure Guillat, secrétaire très efficace, pour leur amitié et leur gentillesse en toutes circonstances. J'adresse aussi mes remerciements aux collègues du laboratoire avec lesquels j'ai pu interagir au cours de ces années, pour leurs contributions positives.

Finalement, j'adresse une pensée toute particulière à toi Murielle, soutien sans faille de tous les domaines de ma vie, ainsi qu'à toi Antoine, qui me pousse tous les jours à faire encore mieux.



# **Chapitre I :    Parcours et informations personnelles**





## I.1. Curriculum Vitae

### I.1.a) Etat civil

Nom, Prénom : Bouclé, Johann  
Date de naissance, âge : 3 Décembre 1977, 37 ans  
Situation de famille : Marié, 1 enfant

Situation professionnelle : Maître de Conférences, Université de Limoges  
*Section CNU n°30 – Milieux Dilués et Optique*

Laboratoire d'accueil : Institut XLIM UMR 7252  
Université de Limoges/CNRS  
123 Avenue Albert Thomas, 87060 Limoges Cedex  
France  
[www.xlim.fr](http://www.xlim.fr)

Email : [johann.boucle@unilim.fr](mailto:johann.boucle@unilim.fr)  
Téléphone : +33 (0)5 87 50 67 62  
Fax : +33 (0)5 55 45 76 49  
Site internet personnel : [www.unilim.fr/pages\\_perso/johann.boucle/Profil Google Scholar](http://www.unilim.fr/pages_perso/johann.boucle/Profil%20Google%20Scholar)

### I.1.b) Formation

- 2004 **Doctorat de Physique**, Université du Maine, Le Mans, France  
*Elaboration et étude des propriétés électro-optiques de matériaux hybrides à base de nanocristaux de carbure de silicium* (Financement CEA/Région)  
LPEC CNRS UMR 6087 (Le Mans) et CEA/SPAM-LFP URA 2453 de Saclay
- 2001 **DEA/Master 2 Recherche « Physique de la Matière et du Rayonnement »**  
Université de Caen, France (*mention TB, 2/16*)
- 2000 **Maîtrise/Master 1 de Physique**, Université du Maine, Le Mans, France  
(*mention B, 1/28*)
- 1999 **DEUG/Licence de Physique**, Université du Maine, Le Mans, France

### I.1.c) Parcours Professionnel

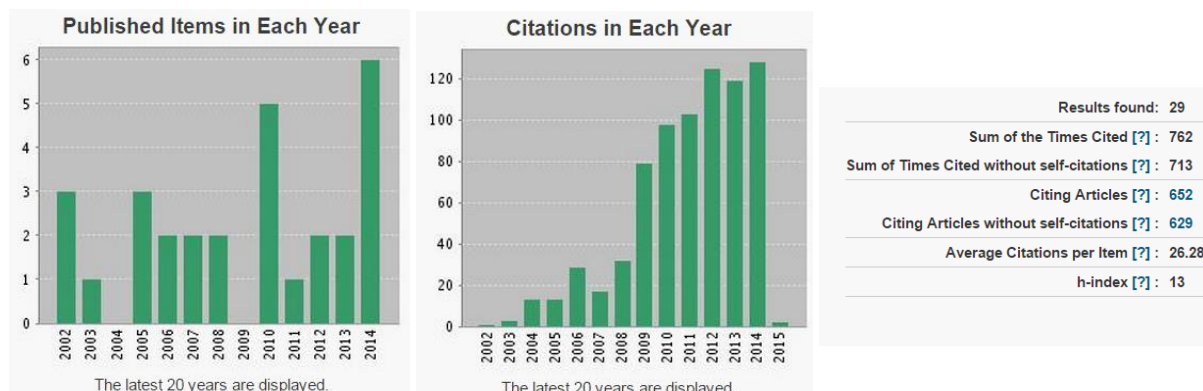
- Depuis 2007 **Maître de Conférences, XLIM UMR 7252, Université de Limoges/CNRS, France**
- 2006 - 2007 **Chercheur Postdoctorant, University of Cambridge, United Kingdom**  
Optoelectronics Group, Cavendish Laboratory (Dr. N. C. Greenham)
- 2005 - 2006 **Chercheur Postdoctorant, Imperial College London, United Kingdom**  
Experimental Solid State Physics, Blackett Laboratory (Pr. J. Nelson)
- 2005 **Qualifié aux fonctions de Maître de Conférences**  
28<sup>ème</sup> et 30<sup>ème</sup> sections (CNU)
- 2004 – 2005 **A.T.E.R., Université du Maine, Le Mans, France**  
Laboratoire de Physique de l'État Condensée (LPEC, UMR CNRS 6087)
- Lauréat de la Prime d'Excellence Scientifique (PES) 2009-2013 et 2013-2017
  - Lauréat du "Prix de Thèse" 2004 de l'Ecole Doctorale de l'Université du Maine

### I.1.d) Bibliométrie

Liste complète des publications disponible à l'Annexe 2 de ce document.

Articles dans des revues internationales	<b>34</b> (1 soumises)
Brevets déposés	<b>1</b>
Ouvrages et chapitres d'ouvrages	<b>2</b>
Communications lors de conférences internationales	<b>44</b>
Communications lors de conférences nationales	<b>18</b>

Facteur  $h$  (source : ISI Web of Knowledge, Thomson Reuters) : **13**



## I.2. Activités contractuelles de Recherche

- 2013 – 2015    Coordinateur d'une Action Structurante 2013 – Région Limousin  
2014 – 2017    Participant (responsable de tâche) du projet ANR Blanc « **QUEPHELEC** »  
2013 – 2014    Coordinateur du projet CNRS INSIS Energie « **NOXOMIX** »  
2012 – 2014    Participant d'un projet Thématique **EVASION** – Région Limousin  
2012 – 2015    Participant d'un projet Euripides **SPRINTRONICS**  
2011 – 2012    Coordinateur d'un projet **ELIARE** – Région Limousin/FEDER – montage de consortium  
2010 – 2012    Coordinateur du projet interdisciplinaire « **COLHYBRIDE** » - CNRS Energie  
2009    Coordinateur du projet **CARNOT XLIM "TECNANOCARB"**  
2007 – 2009    "Contrat Renforcé Recherche" – Conseil Régional Limousin  
2006 – 2007    Participant d'un projet Européen **NAIMO** (FP6)  
2005 – 2006    Participant d'un projet Européen **MOLYCELL** (FP6)

## I.3. Implication dans les Réseaux et Responsabilités

- Membre du comité scientifique du [GDR Optoélectronique Organique](#) depuis Jan. 2013
- Expert [OMNT](#) en 2012 – Thématique Energie
- Membre du réseau national CNRS [Nanorgasol](#)
- Membre du comité local d'organisation de la formation « [Technologies des Cellules Photovoltaïques Organiques et Hybrides](#) » (CNRS MRCT – Réseau Nanorgasol), Editions 2008, 2010 et 2013, Limoges
- Membre du comité local d'organisation du congrès [DIELOR 2012](#), Limoges
- Relecteur régulier des revues : *J. Appl. Phys.*, *Organic Elec.*, *J. Phys. Chem.*, *J. Phys. Chem. C*, *Thin Solid Films*, *CNANO*, *Polymer International*, *ACS Applied Materials & Interfaces*...
- Evalueur pour l'ANR (2 projets en 2013)
- Evalueur de 2 Projets TEAM en 2009 (Europe – Pologne), 1 projet Eurotalent (CEA – FP7), 1 projet « Région Aquitaine » en 2014
- Membre d'un comité de sélection (MCF) en 2014 – Université de Tours
  
- Nommé au conseil de laboratoire XLIM (depuis Janvier 2012)
- Membre du sous-comité « Energie » du LABEX Sigma-Lim (XLIM – SPCTS, Limoges)
- Auditeur interne « Qualité » pour XLIM (formé ISO9001 en 2012)
- Membre du bureau XLIM « Partenariat et Valorisation » (2010-2013)
- Responsable des « Séminaires Scientifiques » à XLIM depuis 2013
  
- Webmaster des [pages internet du groupe Optoélectronique Plastique](#) sur le site d'XLIM
- Gestion du domaine des [Technologies OPTOPLAST](#) dans le cadre de la plateforme PLATINOM
- Organisateur des [séminaires internes](#) de l'équipe Optoélectronique Plastique (2008-2013)

## I.4. Activités d'encadrement doctoral et postdoctoral

- ✚ Encadrement de thèses de doctorat sur la période 2008-2014 : **5** (4 soutenues, 1 en cours)
- ✚ Encadrement de stages (18 mois) de préparation de thèses de troisième cycle dans le cadre du programme Franco/Algérien PROFAS (18 mois) : **2** (1 soutenue, 1 en cours)
- ✚ Encadrement de stage postdoctoral : **1**
- ✚ Encadrement de stages de Master 2 sur la période 2004-2014 : **9**
- ✚ Participation à des jurys de thèses : **13** (5 co-directeur, 5 examinateur, 3 invité)

### Encadrement de thèses

- **Bilel Louahem M'Sabah**, Contrat doctoral, directeur de thèse (50%) avec Bruno Lucas.  
« *Nouvelles Architectures de Cellules Photovoltaïques Hybrides à base de Nanocristaux d'Oxyde de Titane Optiquement Actif* » (Octobre 2014 – 2016)
- **Jin Wang**, Financement CEA, co-directeur de thèse (50%) avec Nathalie Herlin-Boime.  
« *Nanoparticules à base d'oxyde de titane par pyrolyse laser: synthèse, propriétés et application au photovoltaïque* » (2011-2014)
- **Ghislain Boloma**, Contrat doctoral, co-directeur de thèse (50%) avec Bernard Ratier.  
« *Mesure de cartographies de photocourants par microscopie à force atomique (AFM) dans des Cellules Solaires Organiques* » (2009-2013)
- **Jaouad Marzouk**, Contrat doctoral, co-directeur de thèse (50%) avec Bernard Ratier.  
« *Développement de Couches Planaires à bases de Nanotubes de Carbone pour des applications en Optoélectronique et pour les Communications Hyperfréquences* » (2009-2013)
- **Hussein Melhem**, Fonds propres et contrat ANR, co-directeur de thèse (50%) avec Bernard Ratier.  
« *Nouvelles électrodes poreuses de  $TiO_2$  à base de nanocristaux synthétisés par pyrolyse laser pour cellules solaires sensibilisées à colorant à l'état solide* » (2008-2011)
- **Ishwara Thilini**, Imperial College London, co-encadrant (10%) avec Jenny Nelson.  
« *Optimisation of hybrid organic/ inorganic solar cells* » (2005-2006)

### Encadrement de stages de préparation de thèses – programme PROFAS

- **Djazia Chalal**, co-encadrant de thèse (50%) avec Bernard Ratier.  
« *Optimisation de composites polymères interpénétrés pour le photovoltaïque* » (10/2011-03/2013, soutenance prévue 2015)
- **Mourad Boucharef**, co-encadrant de thèse (50%) avec Bernard Ratier.  
« *Développement et optimisation de composants photovoltaïques hybrides sensibilisés à l'état solide à base de  $ZnO$*  » (01/2007-07/2008)

### Encadrement postdoctoral

- **Roshanak Radbeh**, Financement Région (C2R), co-encadrant (50%) avec Bernard Ratier.  
« *Elaboration, Caractérisation et Optimisation de Composants Photovoltaïques Organiques et Hybrides Nanostructurés* » (2008-2009)

### Encadrement de stages de Master 2

- **Bilel Louahem M'Sabah**, M2 Physique et Ingénierie des Matériaux pour la Microélectronique et les Nanotechnologies, Université de Montpellier, Encadrant (100%)  
« *Etude de nouveaux photo-sensibilisateurs pour cellules solaires à colorants à l'état solide* » (02/2013-06/2013)
- **Helmi Ghanmi**, M2 PNANO, Université du Maine, Encadrant (100%)  
« *Nouvelles Cellules Photovoltaïques Hybrides à base de Nanocristaux d'oxyde de titane optiquement actifs* » (02/2012-06/2012)

- **Amine Mahrady**, M2 THEO, Université de Limoges, Encadrant (100%)  
« Développement de Cellules Photovoltaïques Hybrides à base de Nanocristaux d'oxyde de titane synthétisés par Pyrolyse Laser » (02/2011-05/2011)
- **Abdelmounim Dharyf**, M2 Electronique/Optoélectronique Organique, Université de Limoges, Encadrant (50%)  
« Etude de l'effet des films publicitaires et des couches de protection sur le rendement des panneaux solaires flexibles et l'Elaboration d'électrodes transparentes de l'FTO par pyrolyse en spray » (04/2009-09/2009)
- **Ghislain Boloma**, M2 THEO, Université de Limoges, co-encadrant (50%) avec Matt Aldissi.  
« Mesure de cartographies de photocourants par microscopie à force atomique (AFM) dans des Cellules Solaires Organiques » (02/2009-06/2009)
- **Jaouad Marzouk**, M2 THEO, Université de Limoges, co-encadrant (50%) avec Arnaud Pothier.  
« Développement de Couches Planaires à bases de Nanotubes de Carbone pour des applications en Optoélectronique et pour les Communications Hyperfréquences » (02/2009-06/2009)
- **Hussein Melhem**, M2 THEO, Université de Limoges, co-encadrant (50%) avec Catherine Di Bin.  
« Mesures de photo-courants résolues en temps dans des cellules photovoltaïques organiques » (02/2008-06/2008)
- **Aycha Moraach**, M2 THEO, Université de Limoges, Encadrant (100%)  
« Elaboration d'électrodes transparentes de ZnO par pyrolyse en spray et application pour l'optoélectronique plastique »
- **Guillaume Failleau**, M2 Physique, Université du Maine, co-encadrant (50%) avec A. Kassiba.  
« Propriétés électro-optiques haute fréquence de nanocomposites hybrides SiC/polymères » (02/2005-06/2005)

#### Encadrement de stages de M1 et école d'ingénieurs

- **Anaël Lohou** et **Ahmad Hariri**, Projet M1 iXéo, co-encadrant (50%) avec Aurélian Cruntéanu –  
« Croissance de nanofils de ZnO par la méthode CVD-VLS »
- **Guillaume Serin** et **Frédérique Simbelie**, Projet M1 iXéo, co-encadrant (50%) avec Nicolas Glandut - « Evaluation des nitrures de titane comme électrodes transparentes pour cellules photovoltaïques bas coût » (11/2012-05/2013)
- **Nawfal Achouri** et **Mustapha Anouini**, Projet ELT2 – 2<sup>ème</sup> année école d'ingénieur ENSIL Co-encadrant (50%) avec Rémi Antony - « Développement d'une interface Labview pour la caractérisation des OLEDs » (11/2012-05/2013)
- **Pierre Pauduit** et **Romain Ortali**, Projet ELT2 – 2<sup>ème</sup> année école d'ingénieur ENSIL Co-encadrant (50%) avec Rémi Antony - « Réalisation d'un démonstrateur OLED » (10/2011-05/2012)
- **Aumen Oueslati**, **Ishak Ghayth**, et **Karim Hansali**, Projet M1 iXéo, encadrant (100%)  
« Réalisation d'une interface logiciel Labview pour la caractérisation optoélectronique de diodes électroluminescentes organiques (OLED) » (02/2011-05/2011)
- **Carine Marchive**, Stage de Recherche, 3<sup>ème</sup> année INSA Toulouse, encadrant (100%)  
« Comparaison d'anodes transparentes conductrices pour cellules photovoltaïques organiques » (1 mois en 2008)
- **Julien Hocq**, Stage de M1 Université de Marseille réalisé à l'Imperial College London Co-encadrant (50%) avec Prof. James Durrant (Imperial College London)  
« Cellules solaires hybrides sensibilisées à colorant à base de Nanorods de ZnO » (12/2005-05/2006)
- **Vibora Tiev**, Stage M1, Université du Maine, encadrant (100%)  
« Réalisation d'une interface logiciel Labview pour la caractérisation optoélectronique de diodes électroluminescentes organiques (OLED) » (02/2011-05/2011)

## I.5. Activités d'Enseignement (2002-2014)

Mon activité d'enseignement s'échelonne depuis mon activité de vacataire effectuée au cours de ma thèse, jusqu'à mon service d'enseignant-chercheur dispensé à l'université de Limoges, en passant par une expérience à l'étranger en tant que « *first year laboratory demonstrator* » à l'Imperial College London. Les enseignements effectués en France ont principalement été dispensés dans les filières de Physique à l'Université, à tous les niveaux de diplômes associés au LMD. Les enseignements effectués à l'Imperial College London ont été effectués dans la filière « *Bachelor of Sciences – speciality : Physics* ».

Bilan de l'ensemble des activités d'enseignement effectuées :

Période	Statut	Etablissement	Nombre d'heures équivalent TD
2007-2014	Maître de Conférences	Université de Limoges	1283 + 192 <i>en cours</i>
2005-2006	Research Associate	Imperial College London	46
2004-2005	A.T.E.R.	Université du Maine	89
2002-2004	Vacataire	Université du Maine	58

### Aperçu succinct des domaines enseignés

#### Niveau Licence (L1-L2-L3)

Simulation numérique des phénomènes Physiques sous Matlab (TP)  
 Informatique Outils (TD/TP)  
 Ondes électromagnétiques (TD)  
 Physique appliquée à la Biologie (Cours/TD/TP)  
 Thermodynamique/Energétique (cours/TD/TP)  
 Electrocinétique/Electricité (Cours/TD/TP)  
 Dualité Ondes/Corpuscules (Cours/TD/TP)  
 Mécanique Quantique (Cours/TD)  
 Introduction aux Sciences de l'Energie – Energies fossiles et renouvelables (Cours/TD)  
 Le rayonnement solaire (*LPRO Métiers des Energies Renouvelables*)

#### Niveau Master 1 et 2

Propriétés des Matériaux pour l'Electronique et l'Optique (M1, cours/TD/TP)  
 Interactions Rayonnement/Semi-conducteurs et Applications (M2, cours)

#### Action nationale de Formation du CNRS

Formateur (cours et travaux pratiques) sur 1 semaine en 2008/2010/2013 dans le cadre de formations organisées à Limoges et financées par la MRCT du CNRS (Technologies des composants optoélectroniques et Technologie des cellules photovoltaïques organiques et hybrides)

## **Chapitre II : Bilan des Activités de Recherche**





## II.1. Contexte Général des Recherches

### Nanocristaux et nanostructures inorganiques

Depuis le début des années 90, la manipulation de la matière à l'échelle nanométrique a connu un essor régulier. A partir de méthodes de synthèse variées, il est en effet possible de réaliser des assemblages divers présentant au moins une dimension nanométrique (nanocristaux, nanotubes, nanostructures, etc.). Les propriétés physiques de ces nanomatériaux (quelques exemples sont donnés à la Figure 1), aussi bien d'un point de vue mécanique, électronique ou optique, diffèrent notablement de celles associées à la matière sous forme massive.

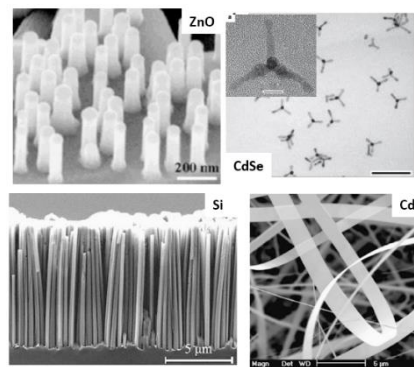


Figure 1 – Semi-conducteurs inorganiques nanostructurés.



Dans le cas particulier des nanocristaux semi-conducteurs inorganiques, il est ainsi possible de faire varier leurs spectres d'absorption/émission optiques en modifiant la taille ou la structure cristalline des particules [1, 2]. Un autre aspect spécifique aux nanocristaux correspond à la surface offerte par les particules au milieu extérieur. Par exemple, la contribution en volume d'une couronne superficielle de seulement 2 nanomètres d'épaisseur sur le volume total d'une particule de 15 nm de diamètre approche les 60%. De ce fait, l'interface avec le milieu extérieur contribue de façon cruciale aux propriétés globales d'un nanomatériau et lui confère des comportements spécifiques et originaux : exaltation de l'émission optique, luminescence, superplasticité, propriétés de transferts de charges, etc. Ces propriétés ont conduits à exploiter les nanocristaux, et plus généralement les semi-conducteurs nanostructurés, dans des domaines extrêmement variés tels que l'électronique et l'optoélectronique [3, 4], l'optique linéaire et non linéaire [5, 6], la photocatalyse [7, 8], le domaine des capteurs [9, 10], le domaine biomédical [11, 12], etc. Associés à des méthodes de croissance souples le plus souvent en solution [2, 13, 14], ces nanocristaux semi-conducteurs sont de plus généralement compatibles pour des applications à bas coût.

L'état de surface des particules possède une influence cruciale sur les propriétés visées. La présence de défauts (rupture de périodicité, liaisons pendantes, lacunes, etc) conduit à l'existence de pièges parfois néfastes pour les phénomènes recherchés (luminescence, transferts, etc). Une des voies permettant de limiter l'influence de l'environnement sur les propriétés de la nanoparticule consiste à réaliser, toujours par des méthodes souples de synthèse, des systèmes « cœur-écorce » (*core-shell*) où un second matériau est déposé à la surface du premier [15, 16]. Ces systèmes cœur-écorce conduisent à une passivation des états de surface, permettant d'isoler le cœur et d'assurer l'observation de ses propriétés optiques (par exemple) propres. Cette stratégie constitue ainsi un levier supplémentaire pour le contrôle fin des propriétés électroniques des nanocristaux. Elle permet aussi des applications biomédicales, en conférant aux nanostructures un caractère biocompatible par exemple.

D'autre part, en marge de leur exploitation sous forme de nanocristaux, les matériaux semi-conducteurs inorganiques ont été aussi largement structurés à l'échelle nanométrique sous forme de matériaux poreux ou mésoporeux aux structures variées. Ceci est particulièrement vrai pour les matériaux semi-conducteurs à base d'oxydes, facilement synthétisés en solution, peu toxiques, et aux propriétés électroniques intéressantes [17] (voir Figure 2). De telles morphologies offrent l'avantage d'une surface spécifique conséquente tout en assurant la percolation électronique au sein du matériau, cette condition étant souvent cruciale notamment pour des applications en optoélectronique, telles que pour la réalisation de diodes électroluminescentes ou pour la conversion photovoltaïque. De nombreuses démonstrations ont été reportées dans la littérature, basées sur des matériaux très variés (oxydes métalliques, cristaux inorganiques, métaux, etc) et pour des applications diverses allant de la catalyse [18-20], la conversion photo-électrochimique [21-23], ou pour le stockage de l'énergie [24-26] ou de gaz [27, 28]. Ces travaux exploitent dans certains cas des assemblages aléatoires de particules, et dans d'autres, des structures organisées plus ou moins hiérarchiquement à l'aide de stratégies d'auto-organisation la plupart du temps développées en solution [29-32]. Les nanostructures poreuses obtenues permettent dans tous les cas des modifications de surface supplémentaires (dépôt surfacique de matériau additionnel, traitement par des monocouches moléculaires auto-assemblées, greffage par des molécules diverses), parfois difficile à réaliser sur des colloïdes de nanoparticules ou sur des nanopoudres.

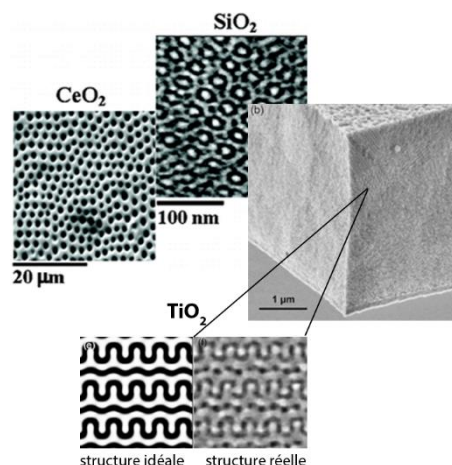


Figure 2 – Structures nanoporeuses d'oxydes semi-conducteurs synthétisés par voie liquide.

### Semi-conducteurs organiques : polymères et molécules $\pi$ -conjuguées



Parallèlement à l'essor des nanostructures semi-conductrices, une seconde révolution s'est déroulée depuis plusieurs décennies dans le domaine des matériaux : la découverte des semi-conducteurs organiques et l'exploitation de leurs propriétés électriques et optiques [33-36]. Cette découverte révolutionne en effet plusieurs paradigmes en ouvrant la voie à des procédés de mise en forme potentiellement bas coût basés sur des techniques d'impression, pour des applications très variées des domaines de l'électronique, l'optoélectronique, la photonique, ou encore pour le domaine des capteurs. Basés sur la délocalisation électronique résultant de l'alternance entre simples et doubles liaisons [37], les matériaux organiques  $\pi$ -conjugués, seuls ou structurés en films minces, présentent une configuration électronique apparentée à celle des semi-conducteurs inorganiques conventionnels, avec un gap optique « facilement »

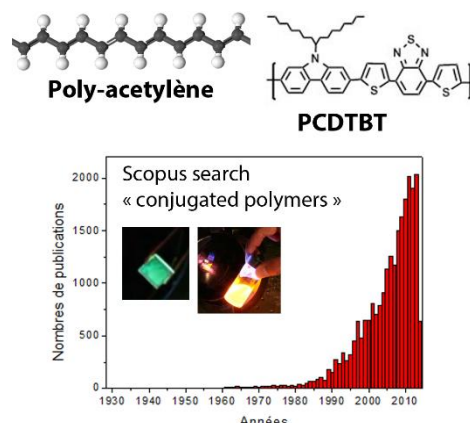


Figure 3 – Structure du poly-acétylène et du polymère PCDTBT. Bibliométrie associée au domaine des polymères conjugués (source : Scopus).

modulable par ingénierie moléculaire. Les premières démonstrations de propriétés d'électroluminescence sur ces matériaux, en particulier concernant les polymères conjugués [35], ont ouvert la voie aux domaines aujourd'hui très dynamiques de l'optoélectronique plastique et de l'électronique imprimée en général. La possibilité d'exploiter ces nouveaux matériaux sous la forme d'encres imprimables en conditions ambiantes (basses températures et aux pressions proches de la pression atmosphérique) par des technologies compatibles avec les grandes surfaces a ouvert la voie à une électronique grand public capable d'adresser certains des besoins spécifiques des sociétés contemporaines reposant sur les technologies de la communication, tout en permettant des approches « vertes » plus respectueuses du contexte énergétique. Les applications sont ainsi nombreuses (voir Figure 4): électronique nomade grand public ; production (cellules solaires) et récupération d'énergie (micro-sources) ; affichage et éclairage ; capteurs variés pour le domaine industriel, pour l'habitat et dans le cadre hospitalier pour l'autonomie des personnes ; emballages intelligents ; diagnostics médicaux.

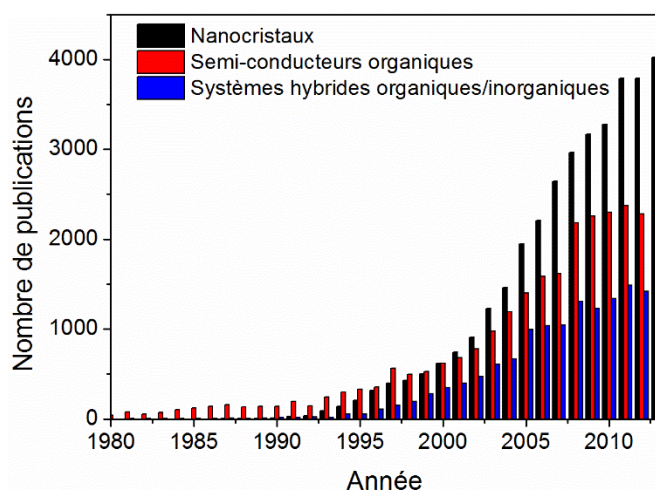
### Composites hybrides « nanostructures semi-conductrices/polymères »

Très naturellement, le monde des nanostructures inorganiques et celui des semi-conducteurs organiques ont rapidement convergé. Pourquoi associer des nanostructures inorganiques avec un semi-conducteur organique comme un polymère ? D'une part, en raison de la nécessité de structurer ces « briques élémentaires » nanométriques inorganiques (cas des nanocristaux ou des nanostructures poreuses) en un système « massif » ou sous forme de films minces, permettant l'observation et l'exploitation de la propriété visée. C'est alors pour l'intégration du matériau au sein d'un dispositif fonctionnel que la structuration présente un intérêt majeur, en exploitant la modularité des technologies d'impression par le développement de formulations hybrides polymère/nanoparticules par exemple.



Figure 4 – Feuille de route applicatives issue de l'association OE-A « Organic and Printed Electronics » (5<sup>ème</sup> édition)

D'autre part, alors que certaines approches cherchent simplement une mise en forme aisée du matériau nanostructuré actif à l'aide d'une matrice polymère électroniquement et/ou optiquement inactive, d'autres voies visent à exploiter simultanément les propriétés de la matrice hôte et celles du dopant inorganique. Bien souvent, l'association des deux constituants conduit à l'apparition de phénomènes aux interfaces responsables de réponses physiques allant au-delà de celles des constituants pris isolément. C'est là l'intérêt majeur des approches hybrides.



Depuis les années 90, les dispositifs hybrides basés sur l'association de matériaux semi-conducteurs nanostructurés et de polymères connaissent un essor important, bien que difficile à quantifier précisément du fait de la très large pluridisciplinarité de cette thématique (voir bibliométrie présentée à la Figure 5). Le nombre total de publications sur les dispositifs hybrides suit clairement l'évolution de celles liées aux nanocristaux, et aux semi-conducteurs organiques.

Figure 5 – Bibliométrie sur les systèmes hybrides  
(Source: ISI Web of Science – Thomson Reuters)

De façon synthétique, on trouve principalement deux voies d'association des matériaux inorganiques nanostructurés et des matériaux polymères : le mélange direct en solution de nanoparticules inorganiques avec un polymère, puis le dépôt de films minces, ou l'utilisation de couches mésoporeuses inorganiques infiltrées par un matériau organique (voir Figure 6).

L'ensemble de mon travail de recherche, effectué depuis 2001, m'a permis d'explorer ces différentes voies et de me confronter à leurs avantages et leurs contraintes, principalement pour des applications en optique et pour la conversion photovoltaïque.

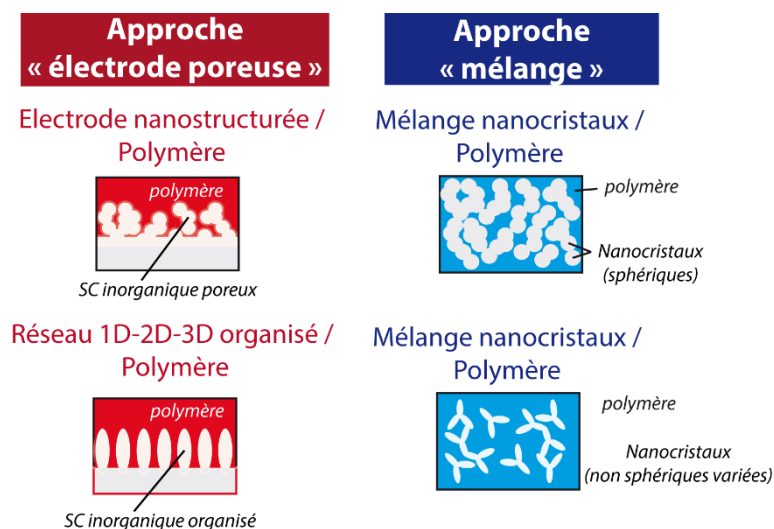


Figure 6 – Structures schématiques de matériaux hybrides composites polymère/nanostructures inorganiques

Avant d'entrer dans le détail de mes travaux, citons quelques exemples particuliers de dispositifs hybrides. Les dispositifs hybrides polymère/nanostructures inorganiques ont été rapidement exploités pour les domaines de l'optique linéaire et surtout non linéaire. On peut citer par exemple l'obtention de réponses non linéaires variées (effet électro-optique, absorption à deux photons, génération de seconde harmonique, etc.) dans des composites polymères / nanocristaux semi-conducteurs de sulfures de Cadmium [38, 39], de Plomb [40], ou de Zinc [41]. Dans ce cas, les nanocristaux sont dispersés dans des matrices de polymères électriquement inactives (PMMA en particulier). De même, des composites luminescents à base de nanocristaux de CdTe incorporés dans des polymères fonctionnels de type alkyl-ammonium ont été démontrés [42, 43], illustrant la flexibilité de mise en forme des matériaux obtenus (Figure 7).



On peut citer de même la démonstration de propriétés de photochromisme [44, 45]. L'utilisation de matrices polymères semi-conductrices a quant à elle ouvert la voie à des applications exploitant, en plus des propriétés électroniques et optiques des nanocristaux, les propriétés de transport et/ou de luminescence de la matrice [46]. Les premiers composites hybrides photoconducteurs ont permis les premières études des mécanismes de transport de ces systèmes [47, 48]. Une étape importante a été franchie avec la démonstration de transferts de charges photo-induits ultra-rapides entre l'hôte organique et le dopant inorganique [49-52]. Dans ce cas, et en fonction de l'application visée, la problématique des ligands (ou surfactants) utilisés lors de la synthèse des nanocristaux ou leur dispersion est devenue cruciale [52]. Ces découvertes fondamentales ont ouvert la voie aux applications optoélectroniques des dispositifs hybrides [46, 53, 54], avec en particulier à l'exploitation des propriétés d'électroluminescence [42, 55, 56] et de génération de charges des composites pour l'application photovoltaïque [57, 58].

Le domaine des cellules solaires hybrides en particulier a connu un essor important depuis les deux dernières décennies, en raison de la démonstration rapide de performances significatives des cellules sensibilisées à colorants, longtemps à la pointe des filières bas coût de troisième génération [59, 60]. Plus récemment, l'avènement des matériaux hybrides de type pérovskite a vu renaître l'intérêt mondial des équipes de recherche pour les dispositifs hybrides, démontrant aujourd'hui des rendements de conversion de puissance de plus de 20% [61-63]. La structure typique d'une cellule hybride à base d'un matériau pérovskite absorbant est donnée à la Figure 7. D'autres stratégies incluent la réalisation de mélanges à hétérojonctions en volume hybrides à base de nanocristaux semi-conducteurs (CdSe, CdS, ZnO, TiO<sub>2</sub>, etc.) et de polymères conjugués, où la morphologie joue un rôle critique sur les processus de génération et de transport des charges (exemple d'un système nanofils de P3HT/Nanocristaux de CdS à la Figure 7).

D'autres applications, plus en marge de mes activités, démontrent aussi les fortes potentialités des systèmes hybrides, comme par exemple le développement de matériaux pour l'effet laser [64, 65] ou pour les mémoires de nouvelle génération [66-68].

Ce panorama très succinct montre la richesse et la pluridisciplinarité associée aux composants hybrides. Mon activité de recherche se situe exactement à la croisée des deux mondes

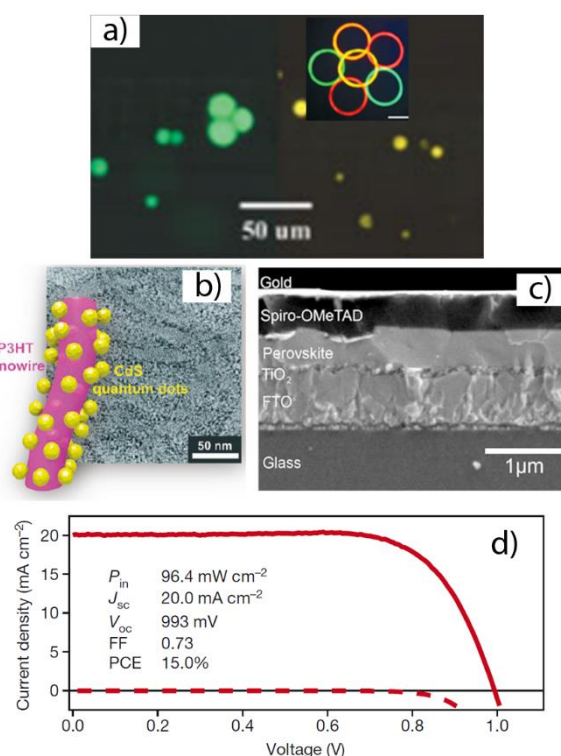


Figure 7 - a) et b) : exemples de composites hybrides luminescents CdTe/polymère fonctionnel ACP (microspheres et anneaux, issu de H. Zhang et al., *Adv. Mater.* 17 (2005) 853). b) Composite nanofils de P3HT/nanocristaux de CdS pour la conversion photovoltaïque (S. Ren et al., *Nano Letters* 11 (2011) 3998). c) Structure d'une cellule hybride pérovskite et d) caractéristique courant-tension sous illumination standard (Burschka et al., *Nature* 499 (2013) 316).

« **nanosstructures inorganiques** » et « **semi-conducteurs organiques** », au cœur des **dispositifs hybrides pour l'optoélectronique**. En particulier, l'application **photovoltaïque** reste aujourd'hui une de mes activités centrales de recherche. Aussi, après un bref rappel de mon travail de doctorat et d'ATER (période 2001-2005), ce manuscrit se focalisera sur les thématiques de recherche développées au cours de mes expériences de post-doctorat (2005-2007) et surtout d'enseignant chercheur (2007-2014) concernant le développement de dispositifs hybrides pour la conversion photovoltaïque de l'énergie.

Tout au long de ce fil rouge associé aux matériaux hybrides, j'ai été de plus impliqué dans plusieurs thématiques connexes, via en particulier le co-encadrement de doctorants. La première thématique concerne **l'optimisation des hétérojonctions en volume organiques à base de mélanges polymères/fullerènes** (P3HT/PCBM) pour l'application photovoltaïque (OPV). La seconde correspond au développement de **composites polymère/nanotubes de carbone** pour dispositifs planaires, dans le but de contrôler à l'aide d'un procédé simple, les propriétés de transports des couches. Ces travaux, dont les points communs avec les dispositifs hybrides sont nombreux puisqu'ils reposent sur l'étude de composites polymère/nano-objets, seront brièvement abordés au cours de ce manuscrit.

Une vision synthétique de mes activités de recherche, et donc du plan de la suite de ce chapitre, est proposée à la Figure 8 suivante. Elle inclut une partie projet, qui sera détaillée dans le Chapitre III :

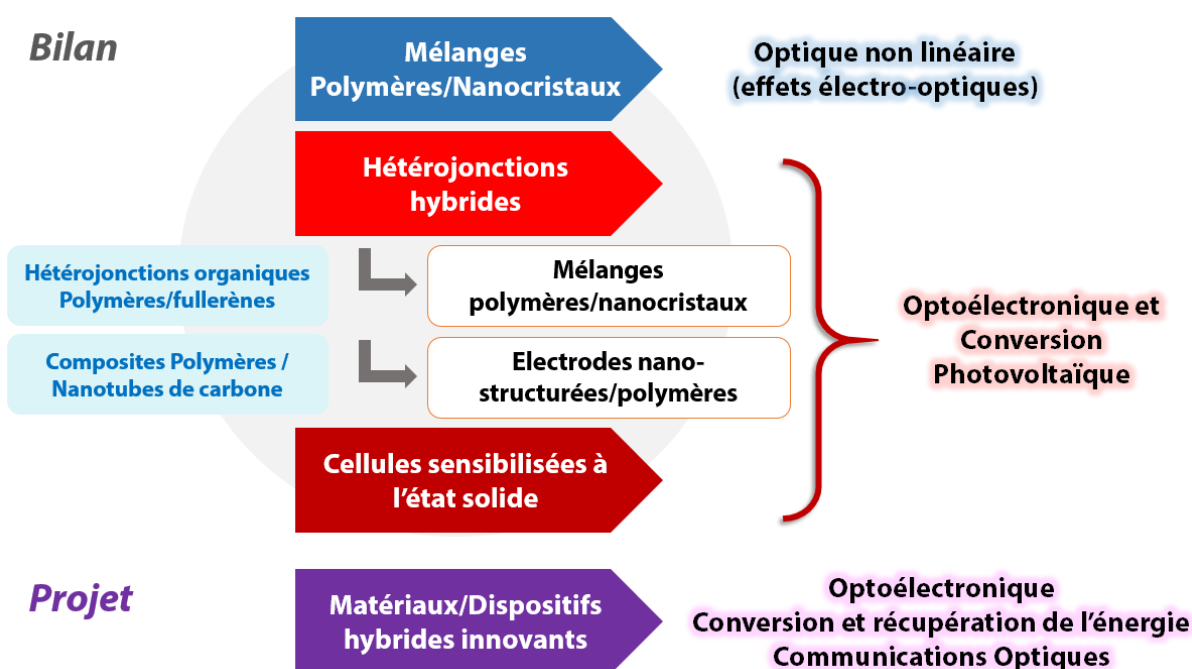
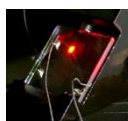


Figure 8 – Structure de mes activités de recherche sur la période 2001-2014

## II.2. Bref rappel du travail de doctorat et d'ATER (2001-2005)



Cette partie présente de façon synthétique les travaux réalisés, ainsi que leur contexte, au cours de ma thèse de doctorat (2001-2004), ainsi qu'au cours du demi-poste d'ATER qui a suivi en 2004-2005. Les travaux, intitulés « *Elaboration et étude des propriétés électro-optiques de matériaux hybrides à base de nanocristaux de carbure de silicium* », ont été réalisés au sein du Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé de l'Université du Maine (aujourd'hui Institut des Molécules et des Matériaux du Mans, UMR CNRS 6283) et du service des Photons, Atomes et Molécules du CEA de Saclay (Laboratoire Francis Perrin, URA CEA-CNRS 2453), sous la co-direction de Abdelhadi Kassiba et Nathalie Herlin-Boime.

D'un point de vue plus général, ces travaux m'ont permis de me familiariser avec une approche basée sur l'association de la matière sous forme inorganique et organique, où les effets d'interface permettent l'apparition d'effets physiques originaux exploitables dans les domaines de l'Optoélectronique et de la Photonique.

**Mots-clefs.** Nanocristaux de carbure de silicium – synthèse par pyrolyse laser – étude spectroscopique (BET, MET, IR, Raman, DRX, RMN, RPE) – propriétés non linéaires du second ordre – effets électro-optiques (Pockels, Kerr) – effets élasto-optiques – nanocomposites hybrides organiques/inorganiques – polymère – films minces – interférométrie optique – suspensions de nanoparticules – spectroscopie à corrélation de photons – montage de Sénarmont – interfaces – polarisations non linéaires.

Thèse en ligne : <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00007825/en/>

Dans le contexte des composants hybrides pour l'optique, de nombreuses équipes ont rapidement incorporé des nanocristaux variés dans des matrices inorganiques (comme le verre) ou organiques (comme les polymères). Les applications correspondent alors à l'obtention de matériaux transparents à propriétés optiques non linéaires exploitées pour la photo-réfraction, la génération de seconde harmonique, ou pour la modulation électro-optique. Dans ce contexte, mon travail de thèse a consisté dans un premier temps à l'étude des propriétés physiques de nanocristaux de carbure de silicium (SiC) synthétisés par pyrolyse laser (Figure 9), puis à leur incorporation dans des matrices organiques et/ou inorganiques afin d'exploiter leurs propriétés non linéaires, en particulier leurs susceptibilités du second ordre ( $\chi^{(2)}$ ). Les propriétés physiques des nanocristaux de SiC et leurs potentialités pour l'application avaient été évaluées alors par mes équipes d'accueil [69, 70].

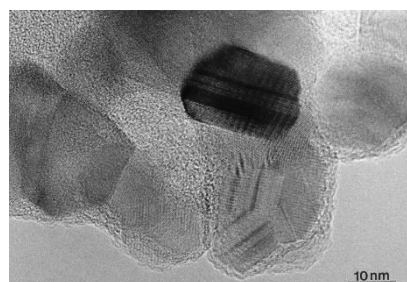


Figure 9 – Image TEM de nanocristaux de SiC synthétisés par pyrolyse laser au CEA de Saclay.

S'inscrivant dans cette thématique, mes premiers travaux ont ainsi visé la synthèse par la technique de pyrolyse laser [71] de nanocristaux de SiC aux propriétés contrôlées (composition, taille, structure) et à l'étude de leurs propriétés physiques. Ces travaux préliminaires ont permis de préciser l'influence des espèces en excès localisées à la surface des grains de SiC sur les caractéristiques des centres paramagnétiques associées aux échantillons et responsables d'une réactivité de surface dépendante de la composition des nanopoudres [72].



De même, ce travail a contribué à illustrer l'influence de la composition et des paramètres structuraux des échantillons (rapport C/Si, caractéristiques d'oxydation, taille, structure cristalline ou amorphe) sur leurs propriétés de photoluminescence observées par spectrométrie Raman [73]. Un travail spécifique de modélisation des propriétés optiques de clusters de SiC a de plus été mené en parallèle, en collaboration avec l'Université de Czesochowa (Pologne), dans le but de préciser l'influence des caractéristiques structurales des nanoparticules [74, 75].

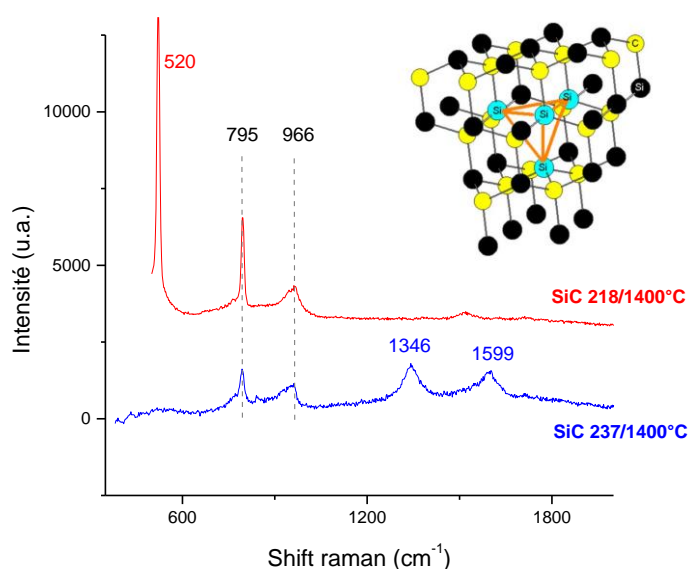


Figure 10 – Spectres Raman associés à deux échantillons de nanopoudres de SiC (en rouge : avec un excès de silicium ; en bleu : avec un léger excès de carbone). En insert : illustration d'une lacune de carbone chargée active en résonance paramagnétique électronique (RPE)

Suite directe des études précédentes, l'objectif principal de mon travail de thèse a consisté à incorporer les nanoparticules de SiC synthétisées dans des matrices polymères pour des applications de modulation électro-optique. Cette démarche a découlé des propriétés non linéaires intrinsèques au SiC sous forme cristalline, notamment de l'existence d'une susceptibilité non linéaire  $\chi^{(2)}$  et d'un coefficient Pockels de 2.7 pm/V pour le polytype cubique 3C-SiC [76, 77]. Ce travail a ainsi consisté à tirer profit des propriétés des nanocristaux de SiC en tant que chromophores en élaborant à moindre coût un matériau hybride organique/inorganique possédant des propriétés électro-optiques comparables à celles des cristaux électro-optiques standards (LiNbO<sub>3</sub>, KDP...) [78, 79]. Dans ce but, toutes les étapes d'élaboration ont été développées et/ou optimisées, afin d'aboutir à un procédé efficace et simple : formulation de solutions précurseurs, dépôts de films minces composites (voir Figure 11), alignement des chromophores par « poling » sous champ électrique. Dans un deuxième temps, une étude spectroscopique complète et systématique a permis de caractériser les échantillons aux différents stades de leur élaboration : étude morphologique, structurale et vibrationnelle des nanopoudres de SiC, et caractérisation des centres électroniques actifs ; caractérisation des suspensions précurseurs SiC/polymère/solvant par spectroscopie à corrélation de photons ; caractérisation des films minces par interférométrie optique (mesure des épaisseurs et des indices de réfraction). Cette étude nous a permis de montrer le rôle de la stœchiométrie des nanopoudres sur l'état de surface des particules et sur leur comportement en dispersion, de même que le rôle de dispersant en phase liquide joué par le polymère hôte au sein des suspensions SiC/polymère/solvant [80].

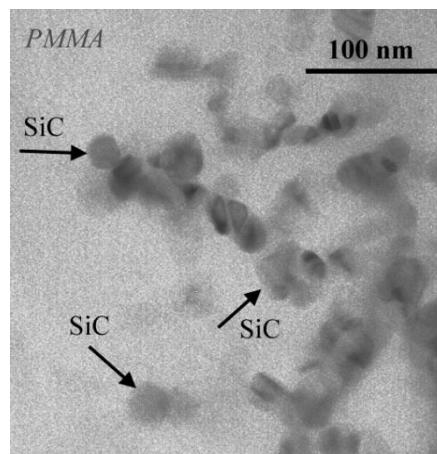


Figure 11 - Image MET d'un composite polymère(PMMA):SiC (1% en masse)

Finalement, j'ai développé un montage optique pour la mesure des coefficients électro-optiques effectifs (coefficient Pockels  $r_e$  et constante de Kerr  $B_e$ ), en adaptant la méthode dynamique de Sénarmont à la géométrie des échantillons sous forme de films minces. Ces investigations, effectuées en fonction des paramètres physico-chimiques des composites (concentration en SiC, état de surface des grains, nature de la matrice polymère hôte), ont alors permis de montrer le rôle de l'incorporation des nanoparticules de SiC sur la réponse électro-optique des films. Nous avons ainsi obtenu des paramètres électro-optiques linéaires effectifs de l'ordre de 5 à 7 pm/V, supérieurs à celui du cristal massif [77]. Ce dernier point est un fait marquant de cette étude. D'autre part, le rôle prépondérant des interfaces SiC/polymère a été mis en évidence par une diminution drastique de la réponse avec l'agglomération des nanoparticules au sein des composites. L'influence de l'état de surface des particules, de même que celle de la nature chimique du polymère hôte, se révèlent cruciales, mettant en avant le rôle des polarisations d'interfaces à l'origine du phénomène non linéaire observé (voir Figure 13).

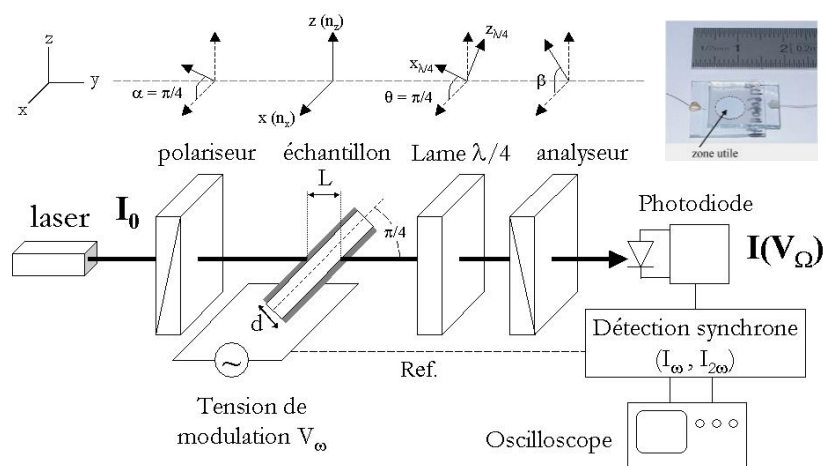


Figure 12 – Montage de Sénarmont en régime dynamique pour la mesure des propriétés électro-optiques des composites polymère/SiC

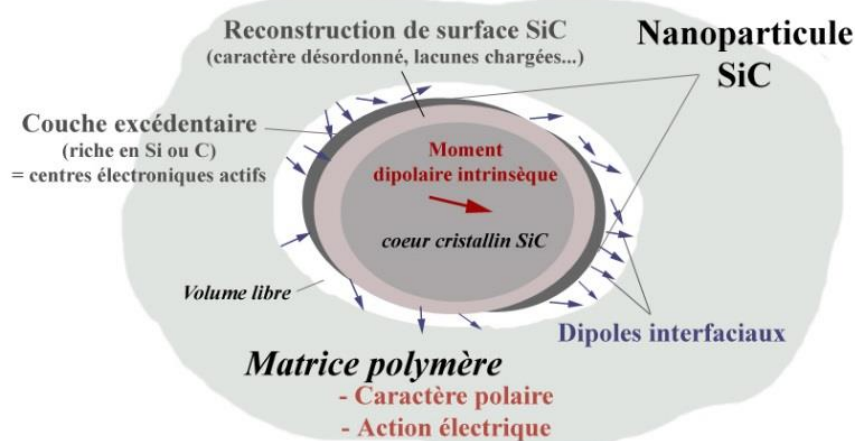


Figure 13 - Interprétation schématique de la réponse non linéaire des composites polymères/SiC.

Ces résultats, associés au développement d'un procédé d'élaboration efficace, ont permis de démontrer le potentiel du système SiC/polymère pour des applications en modulation électro-optique [81].

Activité de recherche en tant qu'ATER (2004-2005)

Déoulant des résultats obtenus au cours de ma thèse de doctorat, le programme de recherche associé à ma fonction d'A.T.E.R. (Université du Maine, LPEC) a consisté à compléter l'étude – en particulier la caractérisation électro-optique – des nanocomposites hybrides SiC/polymère. La mise en évidence de fortes contributions élasto-optiques nous a en effet amené à développer une technique de caractérisation susceptible de mesurer indépendamment les coefficients électro-optiques directs (Pockels et Kerr) et élasto-optiques (effet piézo-électrique et électrostriction). Pour ce faire, j'ai initié l'installation et la mise au point de la méthode par réflexion totale atténuée (ATR), basée sur le couplage entre une onde optique incidente et les modes de propagation guidés dans les couches minces hybrides (encadrement d'un stage de Master). D'autre part, afin d'évaluer de façon plus complète les potentialités du système hybride SiC/polymère pour des applications en Optoélectronique, des études sur la caractérisation des coefficients électro-optiques en fonction de la fréquence de modulation ou de la longueur d'onde du faisceau sonde ont été initiées (participation à l'encadrement d'un stage de master M2 « Propriétés électro-optiques haute-fréquences de composites hybrides à base de nanocristaux SiC »).

Collaborations associées :

- Institut de Physique, Université de Czesochowa, Pologne, Dr. M. Makowska-Janusik
- Institut de Physique de l'Université de Cracovie, Pologne, Prof. J. Sanetra

## II.3. Dispositifs hybrides pour le photovoltaïque

### II.3.a) Bref état de l'art des filières hybrides pour le photovoltaïque

Le *National Renewable Energy Laboratory* (USA) publie régulièrement l'évolution des meilleures performances photovoltaïques obtenues par filières technologiques [63].<sup>1</sup> La Figure 14 présente un agrandissement de cette figure centré sur les filières de troisième génération pour les bas coûts (photovoltaïque organique et hybride).

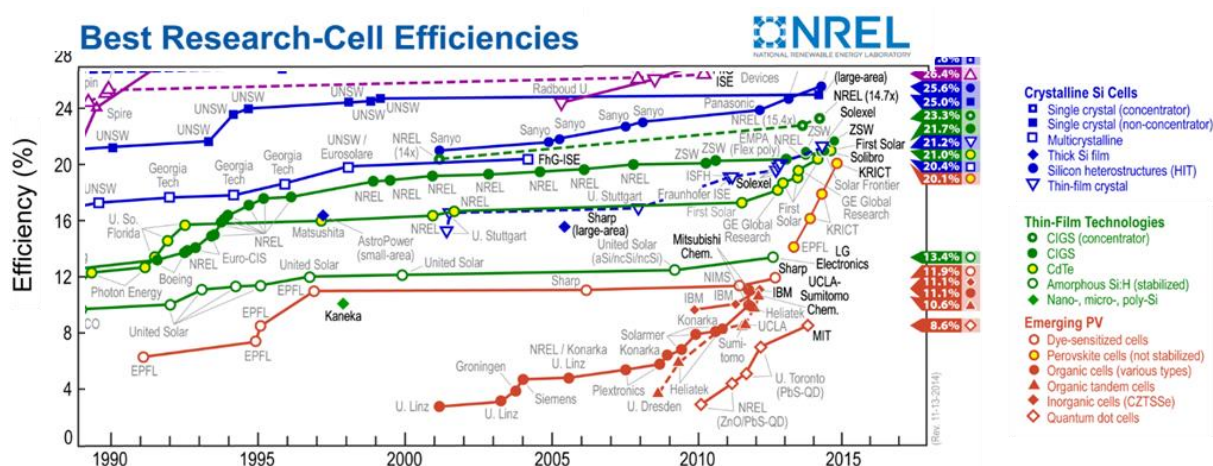


Figure 14 – Agrandissement de la figure du NREL présentant l'évolution au cours du temps des rendements photovoltaïques par filières technologiques. Adapté de la figure originale.<sup>1</sup>

Deux approches hybrides sont aujourd'hui représentées sur ce diagramme : l'approche historique des cellules sensibilisées à colorant (*dye-sensitized solar cells*, ou DSSC), et les approches très récentes associées aux cellules à base de matériaux pérovskites hybrides. A ces deux approches s'ajoutent les approches hybrides à hétérojonctions volumiques (*hybrid bulk heterojunctions*, ou HBJ), démontrant des performances moindres, mais néanmoins en régulière augmentation depuis les deux dernières décennies. Les cellules photovoltaïques hybrides basées sur l'utilisation de semi-conducteurs inorganiques nanostructurés peuvent permettre d'exploiter à la fois la flexibilité des matériaux organiques et les propriétés des semi-conducteurs inorganiques ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdSe}$ , etc.), comme en particulier de fortes mobilités d'électrons. D'autre part, souvent plus stables vis-à-vis des conditions extérieures et élaborés à partir de méthodes de synthèse souples et bon marché, les matériaux hybrides sont susceptibles de présenter des performances améliorées et une stabilité accrue par rapport aux cellules purement organiques.

Mes activités dans le domaine des composants hybrides m'ont amené à publier plusieurs articles de revues sur ces aspects, en collaboration avec l'Imperial College de Londres (Prof. Jenny Nelson) [82], et le CINAM de Marseille (Dr. J. Ackermann) [83], ainsi qu'au cours de plusieurs conférences invitées. Dans les quelques pages suivantes, je présente un tour d'horizon synthétique de ces filières hybrides et des avancées récentes du domaine, me permettant de situer de façon synthétique l'ensemble de mes travaux de recherche.

<sup>1</sup> [http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency\\_chart.jpg](http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg)

### Cellules sensibilisées à colorant et cellules pérovskites

Le concept de cellule sensibilisée à colorant repose sur les transferts de charges photo-induits ultrarapides [84] entre une espèce moléculaire absorbante (colorant) et un oxyde à grand gap, généralement le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), à la surface duquel le colorant est greffé (Figure 16). Un électrolyte, liquide (couple redox  $\text{I}^-/\text{I}^{3-}$ ) ou solide (semi-conducteurs organiques de type  $p$  principalement) permet de régénérer le colorant et de fermer le circuit électrique vers la contre-électrode. Les premiers dispositifs ont rapidement permis d'établir des rendements significatifs [85] dans les années 90, aujourd'hui de l'ordre de 13% [86], mais l'utilisation d'un composant liquide a rapidement conduit à la démonstration d'alternatives solides efficaces, dont le verre moléculaire organique spiro-OMeTAD est le meilleur représentant [87]. Couplée à une ingénierie moléculaire raisonnée pour l'obtention de colorants tout organiques bas coûts et très absorbants, ainsi qu'à l'utilisation de dopants à base de complexes de cobalt, des rendements de plus de 7% ont été obtenus en configuration solide [88]. Notons qu'un rendement de 8.5% a de plus été démontré par l'utilisation d'un conducteur de trous inorganique de structure pérovskite [89].

Les principaux enjeux des cellules DSSC et ssDSSC concernent l'obtention de longueurs de diffusion de porteurs significatives permettant la collecte efficace des charges aux électrodes avant leur recombinaison.

Suite à de nombreuses années de recherches intensives sur les cellules sensibilisées à colorant, tant au niveau des matériaux que des mécanismes de génération de charges, une avancée extrêmement significative s'est dessinée en 2012, avec la première démonstration d'une cellule hybride solide efficace à base d'un matériau sensibilisateur de la famille des pérovskites. Pour la première fois, la barre des 10% est franchie [90], bien que le matériau providentiel, une pérovskite hybride à base de plomb de type  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , s'avère rapidement assez différente d'un colorant conventionnel. Grâce à des mobilités de trous et d'électrons très équilibrées, et des propriétés d'absorption

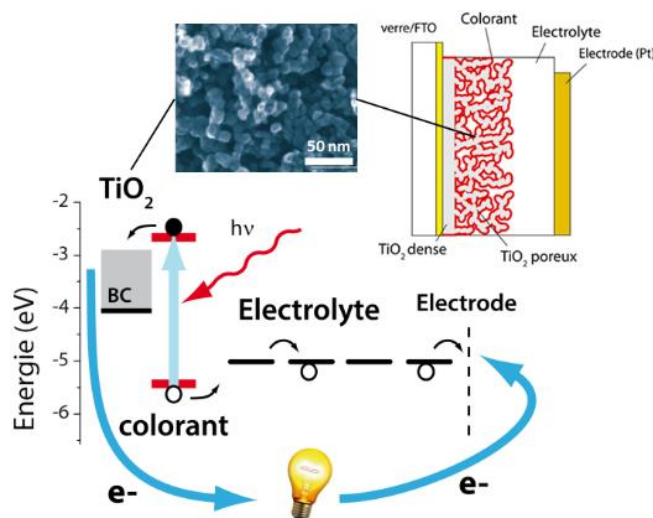


Figure 16 – Structure d'une cellule sensibilisée à colorant et principe de fonctionnement

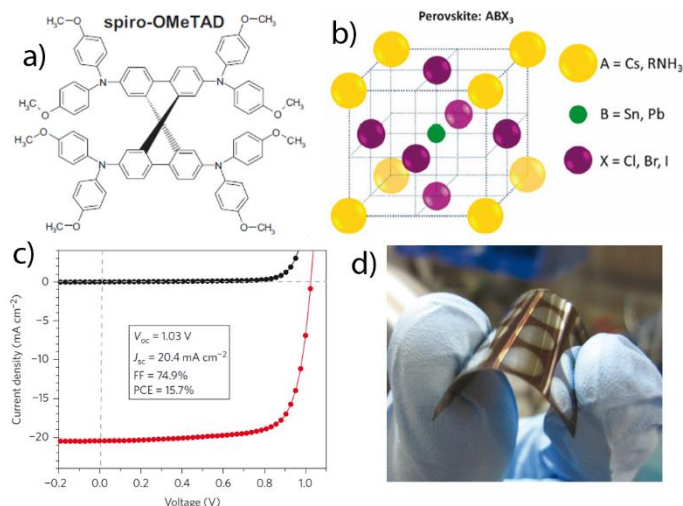


Figure 15 – a) Structure du verre moléculaire organique spiro-OMeTAD. b) Structure d'une pérovskite hybride de type  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . c) Caractéristiques électriques dans le noir et sous illumination d'une cellule hybride pérovskite de structure verre/FTO/ZnO/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /spiro-OMeTAD/Au et d) exemple de réalisation sur substrats flexibles

sensibilisateur de la famille des pérovskites. Pour la première fois, la barre des 10% est franchie [90], bien que le matériau providentiel, une pérovskite hybride à base de plomb de type  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , s'avère rapidement assez différente d'un colorant conventionnel. Grâce à des mobilités de trous et d'électrons très équilibrées, et des propriétés d'absorption



parfaitement adaptées à l'application photovoltaïque (gap direct de l'ordre de 1.5 eV pour un seuil d'absorption avoisinant les 780 nm), le matériau se montre efficace sur de très fines épaisseurs ( $< 1\mu\text{m}$ ) et sans recours à une électrode nanoporeuse semi-conductrice telle que le  $\text{TiO}_2$ . Le matériau peut efficacement absorber les photons et collecter les charges [91]. Les contraintes en termes d'architectures de composants se relâchent, et rapidement, les records s'enchainent (voir la Figure 17) : 12% fin 2012 avec une structure poreuse de  $\text{TiO}_2$  directement remplie par une pérovskite [92] ; 15% début 2013 pour une structure  $\text{TiO}_2$ /perovskite/spiro-OMeTAD à l'aide d'une procédure de dépôt séquentiel [93] ; 15% mi-2013 pour une jonction planaire pérovskite/spiro-OMeTAD élaborée par voie physique [94] ; 16.2% fin 2013 à l'aide d'une pérovskite mixte de type  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ <sup>2</sup> ; 19.3% publié en Juin 2014 avec une jonction planaire basé sur la pérovskite mixte  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  et une couche compacte de  $\text{TiO}_2$  optimisée par dopage (rôle important des interfaces) [95]; et finalement un rendement de 20.1% certifié du KRICT, reporté par le NREL fin 2014 [63]. Couplée à ces avancées, la compréhension des mécanismes sous-jacents progresse [96-99], et les perspectives sont aujourd'hui très prometteuses. Les industriels observent avec intérêt ces avancées, promettant la commercialisation d'une solution alternative rentable et efficace aux filières inorganiques conventionnelles.

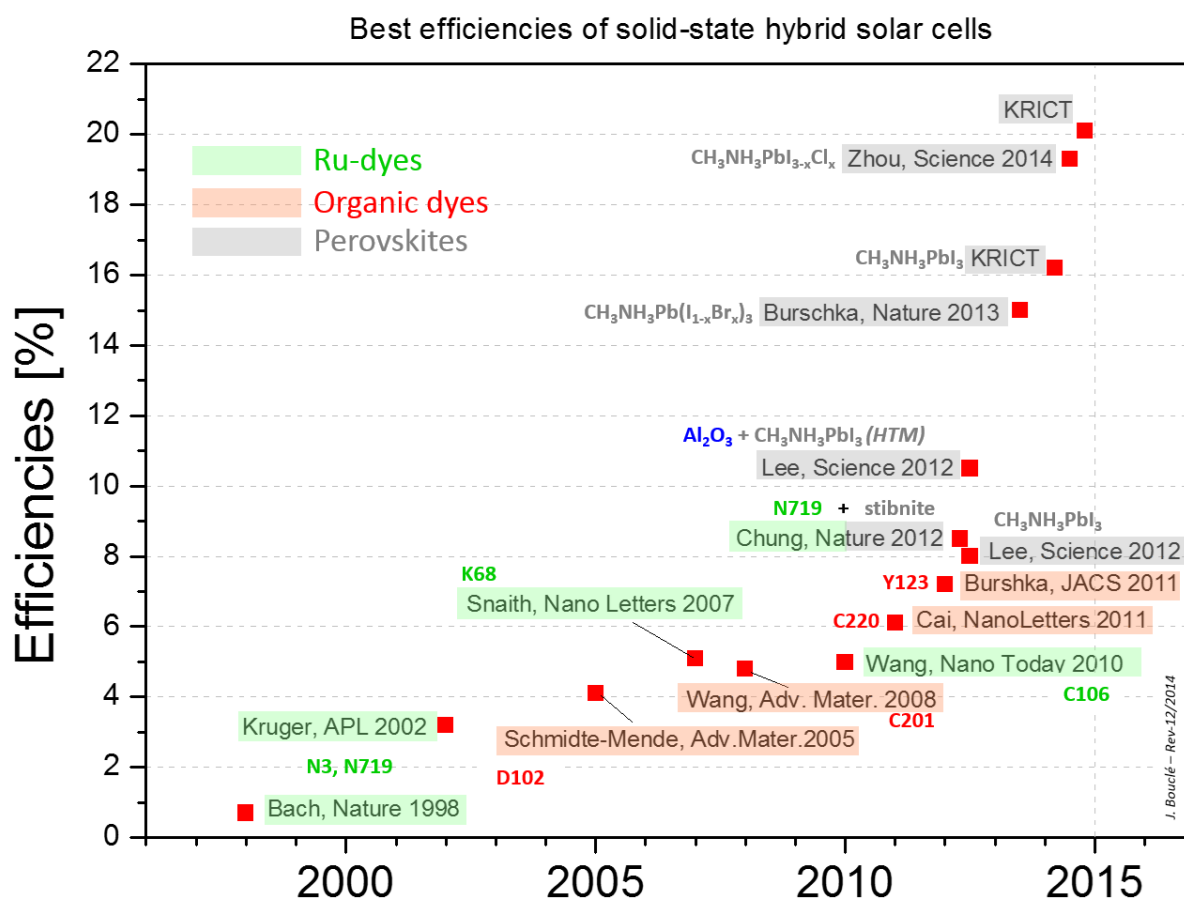


Figure 17 – Evolution des rendements de conversion de puissance des cellules solaires hybrides solides sensibilisées et à base de pérovskites (principalement à base de  $\text{TiO}_2$ ).

<sup>2</sup> KRICT, voir NREL Best Research Cell Efficiencies, <http://www.nrel.gov/ncpv/>

Cellules à hétérojonctions hybrides (HBJ)

Les structures à hétérojonctions hybrides (HBJ) désignent les structures constituées d'une jonction (planaire ou en volume) entre deux matériaux donneurs et accepteurs d'électrons de natures différentes : l'un est organique, l'autre est inorganique (voir Figure 18a). Les HBJ correspondent ainsi aux couches inorganiques mésoporeuses semi-conductrices infiltrées par des polymères conjugués ou aux mélanges polymères/nanocristaux [46, 100]. Le polymère absorbant joue essentiellement un rôle de donneur d'électrons, et les nanocristaux, dont les propriétés électroniques peuvent être modulées expérimentalement, jouent un rôle d'accepteurs.

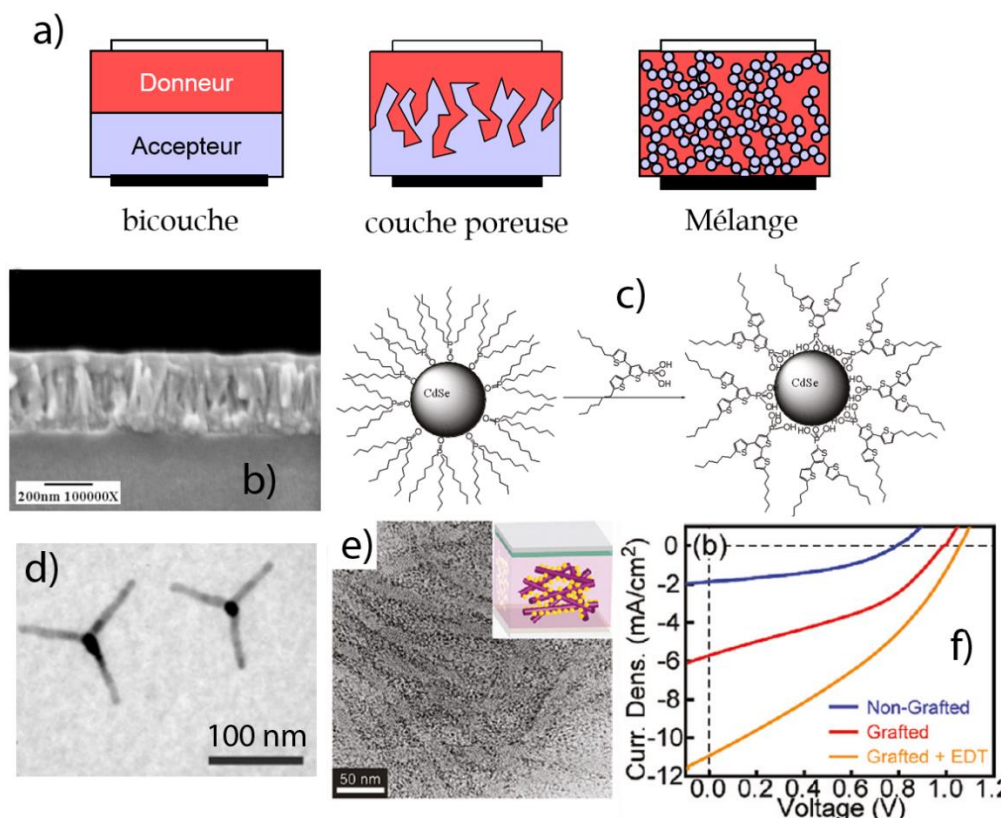


Figure 18 – a) Structures schématisées des approches hybrides à hétérojonctions. b) Image de microscopie électronique d'une électrode à base de nanofibres de ZnO infiltrée par du P3HT (D. C. Olson et al., J. Phys. Chem. C 111 (2007) 16670). c) Exemple de procédure d'échange de ligands appliquée à des nanocristaux de CdSe Y. Park et al., Chem. Mater. 23 (2011) 4273). d) Tétrapodes de CdSe utilisés dans des mélanges polymère/nanocristaux de près de 3% de rendement (B. Sun et al., J. Appl. Phys. 97 (2005) 014914). e) Morphologie d'un composite fibrilles de P3HT/CdS et f) caractéristiques courant-tension correspondant au rendement de conversion record (4.1%) pour un mélange polymère/nanocristaux (S. Ren et al., Nano Letters 11 (2011) 3998).

La génération de charges nécessite dans un premier temps une séparation efficace des excitons créés au sein du polymère et/ou des paires électrons-trous créés au sein des nanocristaux, et donc une configuration énergétique favorable aux transferts de charges (transferts d'électrons du donneur vers l'accepteur, ou transferts de trous de l'accepteur vers le donneur). Dans un second temps, la collecte des charges nécessite une morphologie adaptée à la percolation des charges, dans les deux sous-réseaux.

L'approche couche poreuse/polymère permet généralement d'assurer cette seconde condition, néanmoins, l'infiltration de matériaux polymères dans des pores nanométriques (nécessaires pour l'obtention d'une interface conséquente adaptée à la génération des

charges libres) est un facteur très limitant de cette approche [82]. On note néanmoins que des traitements interfaciaux dans le but de moduler les transferts de charges photo-induits sont possibles (couches auto-assemblées, dipôles, etc.). Bien que l'approche bénéficie de l'expérience acquise dans le domaine des cellules DSSC, la difficulté d'infiltration du polymère dans les nanopores conduit à réduire l'interface de séparation de charges, conduisant à des densités de courant très limitées (l'exemple d'une cellule nanofibres de ZnO/polymère MEH-PPV est donné à la Figure 18b [101]). Les rendements associés demeurent ainsi généralement inférieurs à quelques pourcents (dans le cas de jonctions hybrides simples) [101-103].

L'approche mélange permet de résoudre les principales limitations énoncées : les deux matériaux sont intimement mélangés à l'échelle nanométrique et l'hétérojonction en volume est spontanément obtenue lors du dépôt sous forme de films minces [46, 100]. Néanmoins, les avantages obtenus d'un côté apportent leur lot d'inconvénients de l'autre. En effet, la problématique des ligands, présents en surface des nanocristaux suite à leur synthèse ou pour leur dispersion, devient cruciale puisqu'ils sont susceptibles d'inhiber les transferts de charges à l'interface avec le polymère et/ou entre particules [104-106]. Un travail minutieux autour des interfaces est ainsi souvent nécessaire, comme par exemple l'utilisation de stratégie d'échange de ligands (Figure 18c), ou de passivation de surface. D'autre part, l'obtention de la morphologie idéale (réseau percolant bi-continu) est parfois complexe, nécessitant des phases d'optimisation conséquentes et des moyens de caractérisations avancés [107]. De ce fait, les performances associées aux approches HBJ « mélanges » sont aussi notablement inférieures à celles des cellules DSSC ou pérovskites. Le Tableau 1 présente les principaux résultats associés aux approches HBJ pour le photovoltaïque.

Nanocristaux	Polymère	$\eta$ [%]	Référence
CdSe (QD, rods)	P3HT	1.7 %	[108]
ZnO (QD)	MDMO-PPV	1.6 %	[109]
CdSe (tetrapods)	MDMO-PPV	2.1 %	[110]
CdSe (tetrapods)	PCP-DTBT	3.1 %	[111]
CdTe (tetrapods)	PSBTBT-NH <sub>2</sub>	3.2 %	[112]
CdS	P3HT (wires)	4.1 %	[113]
CdSe (QD, rods)	PCPDTBT	3.6 %	[114]
PbS	PCBDTTBTT	3.8 - 4.2 %	[115]

Tableau 1 – Performances sous 100 mW.cm<sup>-2</sup> des principales approches hybrides à bases de mélanges polymères/Nanocristaux.

Finalement, les concepts hybrides historiques ont récemment convergé pour donner naissance à différents concepts mixtes de cellules photovoltaïques exploitant l'ensemble des briques de base disponibles, aussi bien inorganiques qu'organiques, pour réaliser des dispositifs couvrant une plus large gamme spectrale, ou exploitant plusieurs mécanismes de génération de charges (Figure 19) [83, 100].



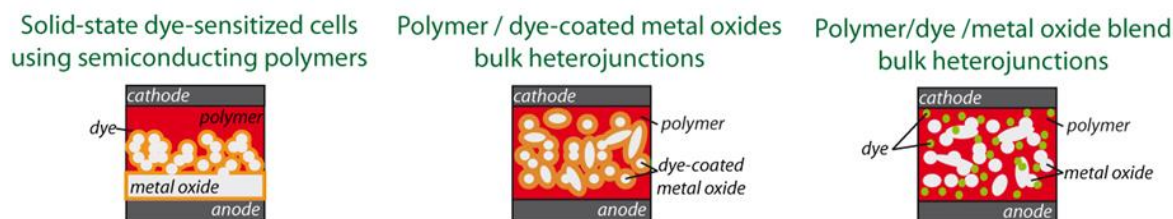


Figure 19 – Concepts mixtes de dispositifs hybrides pour la conversion photovoltaïque.

Parmi ces concepts, on peut mentionner l'utilisation d'électrolytes polymères [116] ou de matériaux inorganiques [89] absorbants dans le visible dans des cellules DSSC, la co-sensibilisation à l'aide de plusieurs colorants organiques [86], l'utilisation de colorants « antennes » [117], l'utilisation de colorants relais au sein de l'électrolyte [118] ou d'hétérojonctions hybrides [119], la fonctionnalisation de nanocristaux à l'aide de ligands absorbants participant au photo-courant [120], ainsi que l'exploitation des pérovskites dans ces différents concepts [92, 121].

Les sections suivantes sont dédiées à la description de mon activité de recherche dans le domaine des dispositifs hybrides pour l'application photovoltaïque.

### II.3.b) Hétérojonctions hybrides (travaux de post-doctorats)

#### a) Hétérojonctions hybrides à base de nanostructures de TiO<sub>2</sub>

**Imperial College London** Au cours de mon premier stage postdoctoral à l'Imperial College de Londres, dans l'équipe de Jenny Nelson, j'ai été en charge des développements des **systèmes hybrides à hétérojonctions volumiques** (HBJ) principalement à base de couches nanoporeuses de TiO<sub>2</sub>. Ce travail de recherche s'est inscrit dans le programme européen MOLYCELL « *Molecular Orientation, Low band gap and new hybrid device concepts for the improvement of flexible organic solar CELLS* » (<http://www-molycell cea.fr>, fin du projet 07/2006), qui a cherché à optimiser les performances de cellules solaires organiques et hybrides.

Les études précédant mon arrivée ont permis d'aboutir à une géométrie multicouche optimisée utilisant un co-polymère dérivé du poly-[2-methoxy, 5-(2'-ethyl-hexyloxy) phenylene vinylene] (MEH-PPV) et un film nanoporeux de dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>), permettant d'obtenir une cellule solaire présentant un rendement de conversion de puissance de 0.58 % sous illumination standard (AM1.5, 100 mW.cm<sup>-2</sup>), jusqu'alors inégalé pour ce type de géométrie [102]. Pourtant, une des limitations principales de ce type de cellules correspond à la difficulté d'obtenir une interpénétration des matériaux donneurs et accepteurs à l'échelle nanométrique, condition nécessaire à la photo-génération efficace des charges. Mon implication a donc porté sur la recherche de **géométries alternatives** et/ou l'utilisation de **matériaux plus performants** en terme de transport de charges et d'absorption lumineuse. Ma contribution s'est articulée autour de plusieurs axes.

#### Utilisation de couches mésoporeuses alternatives

L'idée consiste à remplacer la couche nanoporeuse de TiO<sub>2</sub> traditionnellement élaborée à partir de la voie sol-gel en solution (colloïdes de nanoparticules de TiO<sub>2</sub>) par une couche mésoporeuse alternative présentant une structure nanométrique mieux adaptée et/ou une

compatibilité avec le polymère plus importante. Mes travaux ont ainsi consisté à élaborer et caractériser des cellules solaires hybrides à base de poly-(3-hexylthiophène) (P3HT) et de couches d'oxydes métalliques alternatives. Une première approche a consisté à utiliser des couches mésoporeuses « pluroniques » de  $\text{TiO}_2$  élaborées par le groupe du Prof. L. Kavan (J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Prague) à partir de copolymères à *block* amphiphiles (Pluronic P123, BASF) ayant pour particularité de s'auto-organiser spontanément à l'échelle du nanomètre [122]. Mes travaux ont mis en évidence une meilleure pénétration du polymère dans les couches pluroniques et une tension en circuit ouvert améliorée (Figure 20). Les cellules ont néanmoins montré une forte limitation due à des courants de fuite importants. Mes efforts se sont donc par la suite focalisés sur l'optimisation des couches bloqueuses de trous utilisées pour augmenter la résistance parallèle des cellules (couches denses de  $\text{TiO}_2$  élaborées par pyrolyse en spray).

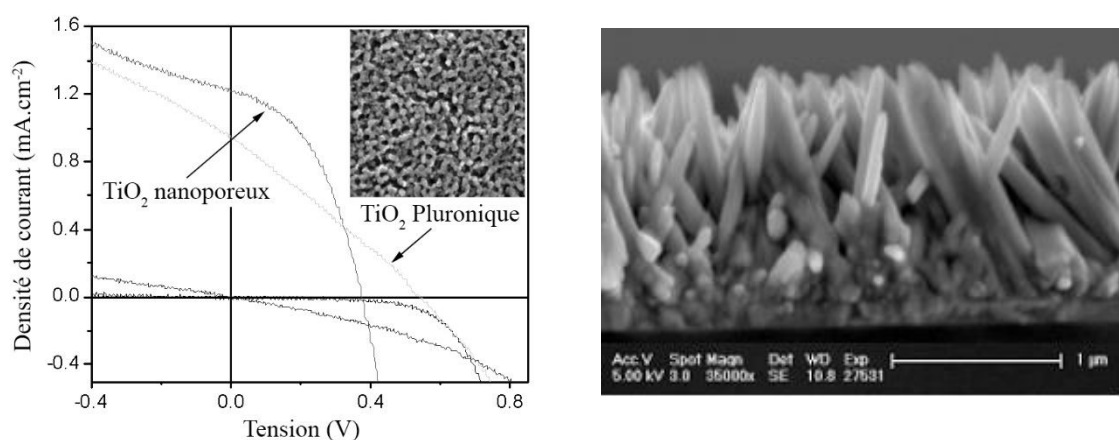


Figure 20 - (Gauche) Caractéristiques courant-tension des cellules élaborées à partir de couches nanoporeuses et pluroniques de  $\text{TiO}_2$ . (Noir et 1 sun, Air Mass 1.5). L'insert présente une image par microscopie électronique à balayage de la surface d'un film mince pluronique mésoporeux de  $\text{TiO}_2$  (surface 300x300nm). (Droite) Image par microscopie à balayage de bâtonnets de ZnO alignés sur un substrat dense de ZnO.

Mon implication a parallèlement consisté à poursuivre le développement de cellules hybrides basées sur l'utilisation de couches de bâtonnets d'oxyde de zinc (ZnO) alignés sur un substrat (Figure 20), dont la structure doit permettre une collecte optimale des charges. S'appuyant sur les résultats préliminaires obtenus à l'*Imperial College* en collaboration avec le département de Chimie (Prof. J. Durrant) [123], j'ai en particulier cherché à optimiser les couches bloqueuses de ZnO utilisées pour cette approche par le biais d'une collaboration avec le Dr. M<sup>a</sup> Angeles Hernández-Fenollosa (Département de Physique Appliquée, Université Polytechnique de Valence, Espagne). J'ai ainsi initié une phase de tests sur des cellules solaires bicouches utilisant des films minces denses de ZnO élaborés par voie physique (pulvérisation).

#### Utilisation de traitements interfaciaux et de nouveaux polymères conjugués

Dans le but d'améliorer l'affinité du polymère avec la couche poreuse inorganique, un traitement de surface à l'aide de molécules spécifiques est judicieux. Par l'utilisation de molécules présentant un moment dipolaire permanent, ce traitement est de plus susceptible de modifier les propriétés électroniques au voisinage de l'interface. Cet effet peut ainsi conduire à une modification des propriétés de recombinaison de charges se répercutant sur la tension en circuit ouvert [124]. J'ai ainsi initié une étude basée sur l'utilisation de différents acides carboxyliques ou phosphoniques – présentant une forte affinité avec  $\text{TiO}_2$  ou ZnO – et

se caractérisant par une longueur de conjugaison variable à base de fonctions vinyliques, thiophènes ou phényles. Les premières études effectuées sur des cellules solaires « bicouches » ITO/TiO<sub>2</sub> dense/monocouche moléculaire/P3HT/Al ont ainsi montré une variation importante de la tension  $V_{oc}$  sous illumination standard, conséquence du traitement interfacial. Ces approches ont été poursuivies par une doctorante (Dr. Ishwara Tilini) que j'ai co-encadrée avec le Prof. J. Nelson.

D'autre part, une collaboration a été initiée dans le cadre du projet Molycell avec le Dr. L. Lutsen de l'*Interuniversity MicroElectronics Center* (IMEC) en Belgique qui synthétise de nouveaux polymères conducteurs à faible bande interdite (« low band gap polymers »). Ainsi, j'ai initié une phase préliminaire d'étude de cellules solaires hybrides basées sur l'utilisation de polymères conjugués de type poly-(thiophène-vinylène) (PTV) présentant une absorption plus étendue et donc susceptibles de convertir une plus large partie du spectre solaire incident. De même, l'utilisation de polymères présentant des chaînes latérales polaires a été initiée durant mon activité dans le but d'augmenter l'affinité entre le polymère et le semi-conducteur inorganique.

#### Développement d'une approche mélanges polymères conjugués / « nanorods » de TiO<sub>2</sub>

Afin d'augmenter l'interface entre le polymère et l'oxyde métallique, j'ai de plus développé une approche de type mélange polymère/nanocristaux à base de nanobatonnets (*nanorods*) de TiO<sub>2</sub> et de P3HT. L'association de *nanorods* de TiO<sub>2</sub> avec le P3HT peut permettre d'exploiter des mobilités de porteurs de charges améliorées dans les matériaux donneur et accepteur d'électrons de part et d'autre de l'interface. Ce travail s'est basé sur une collaboration forte avec le Département de Chimie de l'*Imperial College* (Dr. S. Chyla, Dr. M. Shaffer), qui synthétise par réactions non hydrolytiques des *nanorods* de TiO<sub>2</sub> présentant différentes morphologies et états de surface. Aidé par mon expérience des systèmes hybrides polymère/nanocristaux, mes premières études se sont focalisées sur le développement du procédé de mélange des particules avec le P3HT en solution (caractérisation morphologiques par MEB et AFM), permettant l'obtention de films minces homogènes (Figure 21).

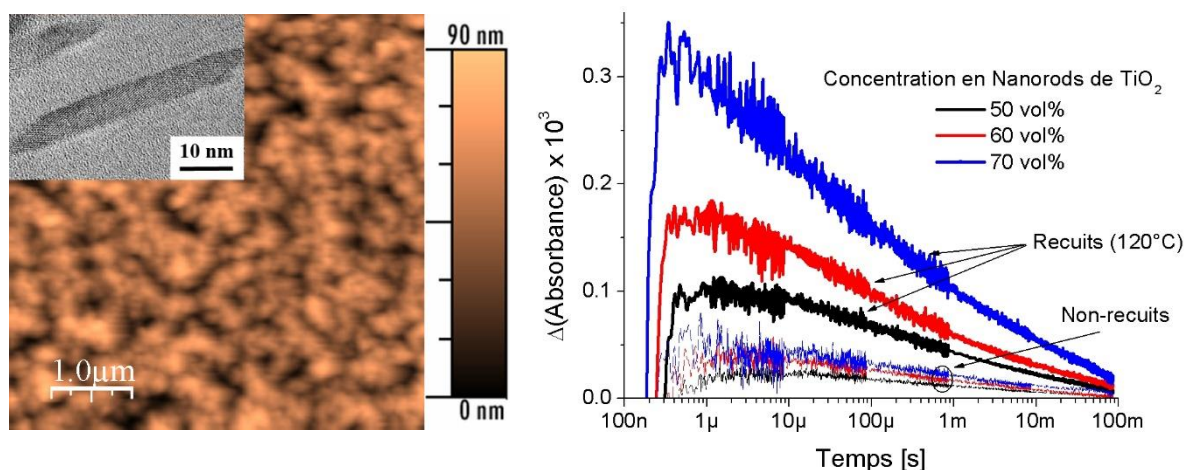


Figure 21 - (Gauche) Image par microscopie à force atomique d'un film de P3HT incorporant 60 vol.% de nanorods de TiO<sub>2</sub>. L'insert présente une image par MET illustrant la morphologie typique d'un nanorod de TiO<sub>2</sub>. (Droite) Spectre d'absorption résolu en temps de mélanges P3HT:TiO<sub>2</sub> incorporant différentes concentrations en nanorods (Excitation à 520 nm – 25  $\mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ , sonde à 950 nm).

L'originalité de cette étude repose sur l'étude photo-physique des échantillons qui m'a permis de corrélérer les paramètres physico-chimiques des mélanges avec les propriétés optiques et électroniques des cellules solaires correspondantes. L'utilisation de méthodes de caractérisation adaptées (microscopie électronique et de champ proche, absorption UV-visible, photoluminescence, spectroscopie d'absorption résolue en temps, caractéristiques courant-tension, rendements quantiques, etc.) a dans un premier temps permis de montrer l'existence d'un transfert d'électron photo-induit résultant de la dissociation de l'exciton à l'interface  $\text{TiO}_2/\text{P3HT}$ .

Une augmentation importante des rendements de séparation de charges a de plus été observée en fonction du traitement thermique des films (Figure 21). Passant de 15 % pour les films non recuits à 90 % pour les films recuits à  $120^\circ\text{C}$  (sous atmosphère inerte), ces résultats montrent l'obtention d'une morphologie optimisée à l'échelle nanométrique où la quasi-totalité des photons absorbés sont susceptibles d'être collectés dans le circuit externe. Les premières cellules solaires basées sur ces mélanges ont alors permis de montrer la potentialité du système mélange  $\text{P3HT}:\text{TiO}_2$  pour la conversion photovoltaïque. Présentant une tension en circuit ouvert de 0.7 V, les cellules se sont néanmoins caractérisées par un faible photocourant ( $J_{\text{sc}} < 0.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  sous 0.5 *sun*), témoin d'une limitation due au transport et/ou à la collecte des charges. En effet, la présence de ligands organiques en surface des particules (Tri-octylphosphine oxyde, TOPO) est susceptible d'inhiber le transfert de charges à l'interface avec le polymère et le transport électronique entre particules [125]. Ces observations m'ont donc amené à initier des procédures d'échange de ligands en solution, à l'aide de molécules présentant un caractère conjugué compatible avec l'application visée. En particulier, l'utilisation du complexe de ruthénium amphiphile Z907, principalement utilisé dans le domaine des cellules DSSC, a permis une augmentation importante des performances des cellules hybrides  $\text{P3HT}:\text{TiO}_2$  (Figure 22). Les rendements de conversion de puissance obtenus ( $\eta = 0.10 \%$ ) suggèrent néanmoins que la présence de ligands organiques – isolants ou à caractère conjugué – ainsi que l'existence d'une distribution de niveaux énergétiques de défauts (pièges à électrons) au cœur des particules de  $\text{TiO}_2$ , restent des facteurs limitants pour le transport de charges.

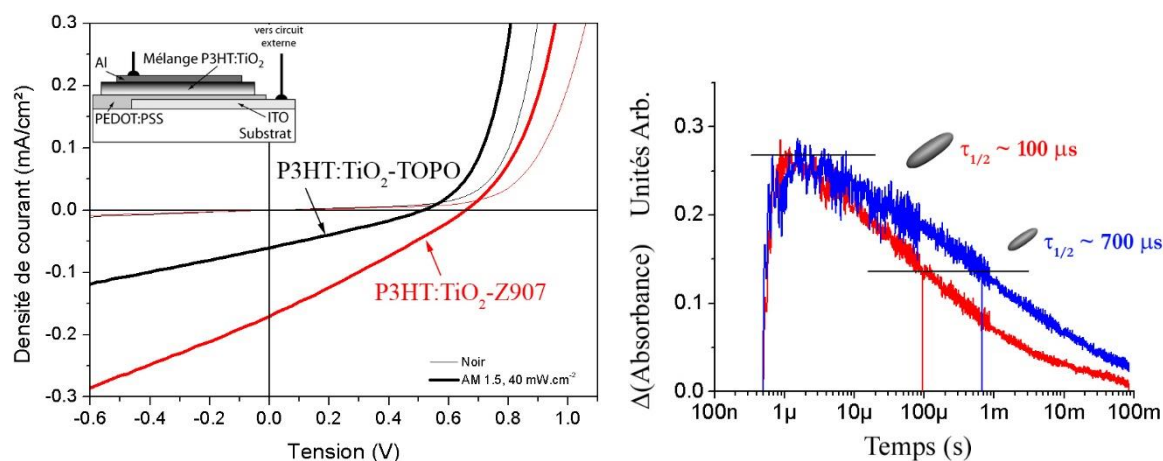


Figure 22 - (Gauche) Caractéristiques courant-tension des cellules solaires hybrides  $\text{P3HT}:\text{TiO}_2$  incorporant 60 vol.% de nanorods de  $\text{TiO}_2$  avant et après la procédure d'échange de ligands. La structure des cellules est donnée en insert. (Droite) Spectre d'absorption résolu en temps de mélanges  $\text{P3HT}:\text{TiO}_2$  incorporant différents échantillons de nanorods de  $\text{TiO}_2$  (Excitation à  $520 \text{ nm}$  –  $25 \mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ , sonde à  $950 \text{ nm}$ ).

En parallèle, j'ai cherché à caractériser l'influence de la morphologie des nano-bâtonnets de  $\text{TiO}_2$  sur la séparation de charges et les propriétés photovoltaïques des mélanges (principalement à l'aide de la technique de spectroscopie d'absorption résolue en temps). Les études effectuées ont ainsi montré l'influence de la forme des particules et de leur état de surface sur les cinétiques de recombinaison des films minces obtenus. Ces aspects, associés à l'obtention de chemins de percolations de charges dans les films hybrides, sont particulièrement importants en vue d'un meilleur contrôle de la génération de charges et de l'optimisation des propriétés de transport dans ces systèmes.

Ce travail, valorisé par plusieurs publications et communications à l'international [126-130], a ainsi permis une meilleure compréhension des effets d'interface et souligne la nécessité d'un contrôle fin de l'état de surface des nanocristaux inorganiques et de la morphologie des films en vue d'une réelle exploitation des systèmes mélanges.

En marge de ce projet, j'ai initié une collaboration avec J. Ackermann (Groupe de Chimie Organique et Matériaux Moléculaires, UMR CNRS 6114) sur l'étude de systèmes mélanges à bases de P3HT et de nano-bâtonnets d'oxyde de zinc (ZnO) fonctionnalisés par des ligands conjugués dérivés de porphyrines. Pour ce travail, j'ai réalisé les études optiques par spectroscopie d'absorption résolue en temps afin de caractériser le transfert de charges et les cinétiques de recombinaison dans ces systèmes [120]. Ces études ont permis de montrer une contribution des ligands conjugués à la génération de photo-courant.

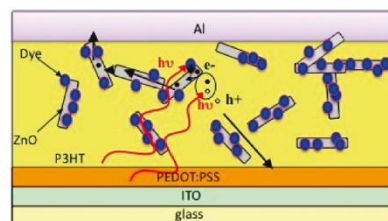


Figure 23 – Système hybride à base d'un mélange P3HT/nano-bâtonnets de ZnO greffés par des ligands porphyrines TCPP (A. Said et al., *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 11273).

**Encadrements.** Participation à la supervision de thèse de Ishwara Thilini (superviseur Jenny Nelson)  
Co-supervision Stage M1 (2006) – Julien Hocq

**Collaboration.**

- Pr. J. Durrant, Dr. B. O'Regan, Department of Chemistry, Imperial College London
- Dr. S. Chyla, Dr. M. Shaffer, Electronic Materials Group, Department of Chemistry, Imperial College London
- Pr. L. Kavan, Dr. K. Mocek, J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague, République Tchèque.
- Dr. L. Lutsen, IMEC (Interuniversity MicroElectronics Center), Leuven, Belgique
- Dr. J. Ackerman, Groupe de Chimie Organique et Matériaux Moléculaires, UMR CNRS 6114, France

**Financements.** Projet européen MOLYCELL



b) Electrode poreuse d'oxyde de zinc (ZnO) / polymère

**UNIVERSITY OF CAMBRIDGE** J'ai intégré en 2006 l'équipe de N. Greenham au *Cavendish Laboratory* de Cambridge dans le cadre du projet intégré NAIMO « *Nanoscale Integrated processing of self-organizing Multifunctional Organic Materials* » qui a visé de façon très large à promouvoir l'effort de Recherche sur les matériaux nanostructurés organiques ainsi que les plateformes technologiques nécessaires à leur développement dans diverses applications. Plus spécifiquement, mon implication a concerné **l'étude** et le **développement de nouvelles stratégies de cellules solaires** basées sur les matériaux organiques et inorganiques. J'ai cherché ainsi à exploiter l'expertise du groupe en matière d'**optoélectronique organique** - Photo-Physique des polymères conjugués, composants optoélectroniques, état de l'art mondial sur les cellules solaires Polymères/Nanocristaux semi-conducteurs – afin de faire émerger de nouvelles stratégies. D'autre part, le groupe dispose de techniques d'absorption optique résolues dans le domaine fréquentiel et temporel (absorption photo-induite notamment, et plateforme femto-seconde, etc.) complémentaires de mon expérience des techniques résolues en temps, et qui m'ont permis des **études fines des processus optiques** et de la **photo-physique** sous-jacente sur ces systèmes.

Élaboration d'électrodes mésoporeuses à base de « Nanorods » de ZnO

Dans le contexte des cellules solaires hybrides basées sur l'utilisation d'électrodes semi-conductrices à porosité nanométrique, j'ai initié le développement de substrats mésoporeux à base de nano-bâtonnets de ZnO. Présentant une forte mobilité d'électrons ( $180 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ ), l'oxyde de zinc sous forme nanocristalline est en effet élaboré de façon souple par des méthodes sol-gel en solution. Plus spécifiquement, des nano-bâtonnets de ZnO à propriétés contrôlées ont été synthétisés et exploités aussi bien pour le photovoltaïque dans des systèmes mélanges, que pour des transistors à effets de champ [131, 132]. Aussi, de par leurs dimensions adaptées (50-100 nm de longueur pour un diamètre de l'ordre de grandeur de la longueur de diffusion de l'exciton des polymères conjugués), ces *nanorods* représentent un choix judicieux pour le développement de couches à porosité nanométrique contrôlable. La stratégie que j'ai cherché à mettre en œuvre repose ainsi dans un premier temps sur le contrôle de la morphologie des nanoparticules de ZnO lors de leur synthèse par sol-gel en solution (hydrolyse/condensation d'acétate de zinc en présence d'hydroxyde de potassium dans l'alcool). J'ai ainsi obtenu des particules de taille variable (Fig. 5) dispersées de façon homogènes dans un solvant organique.

Par l'ajout d'un poly-(éthylène-glycol) de poids moléculaire variable, j'ai ainsi développé une formulation solvant/ZnO/polymère adaptée au dépôt de films minces à

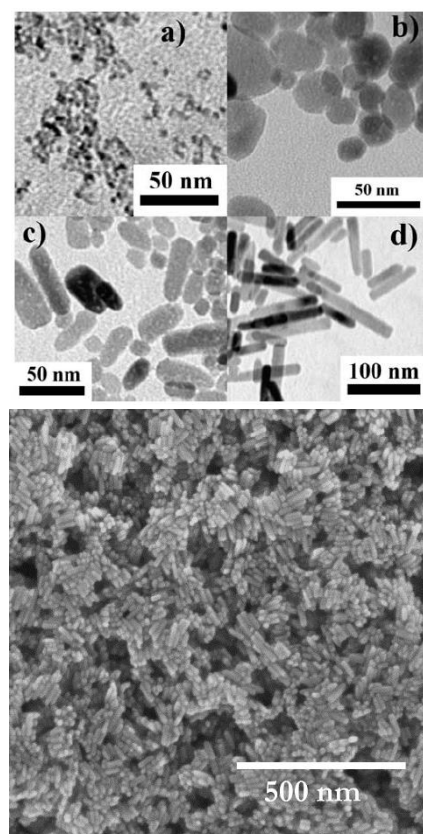


Figure 24 - (Haut) Images MET de nano-bâtonnets de ZnO synthétisés en solution. (Bas) Image MEB d'un film poreux réalisé à partir d'une formulation nanorods de ZnO/poly(éthylène-glycol)/solvant.

la tournette. Cette stratégie, analogue dans son principe à celle utilisée pour le dépôt des films nanocristallins de  $\text{TiO}_2$  des cellules DSSC, permet finalement un contrôle de la porosité des films par l'utilisation de recuits thermiques adaptés (Figure 24).

Suite à ce travail préliminaire, j'ai réalisé les toutes premières cellules solaires basées sur ces électrodes poreuses, en les couplant avec des couches denses bloqueuses de trous optimisées à l'aide de la pyrolyse en spray. Les étapes suivantes ont consisté à infiltrer les couches par du P3HT, et à trouver les paramètres optimaux permettant l'obtention d'un remplissage maximal et d'une interface donneur/accepteur de qualité (Figure 25).

L'étude optoélectronique et photo-physique, à l'aide de la spectroscopie d'absorption photo-induite (PIA) et de mesures de décroissances de photo-tensions et photo-courants en régime transitoire (TPV-TPC), a permis de cibler la température de frittage optimale des couches poreuses, permettant le meilleur compromis entre durée de vie des porteurs et temps de transit des charges dans la couche active. La morphologie des particules de ZnO de départ influence aussi largement les cinétiques observées (voir Figure 25). Les performances obtenues sont comparables à celles de la littérature sur des systèmes hybrides similaires, démontrant l'intérêt de cette approche « simple » pour la conversion photovoltaïque [133-135].

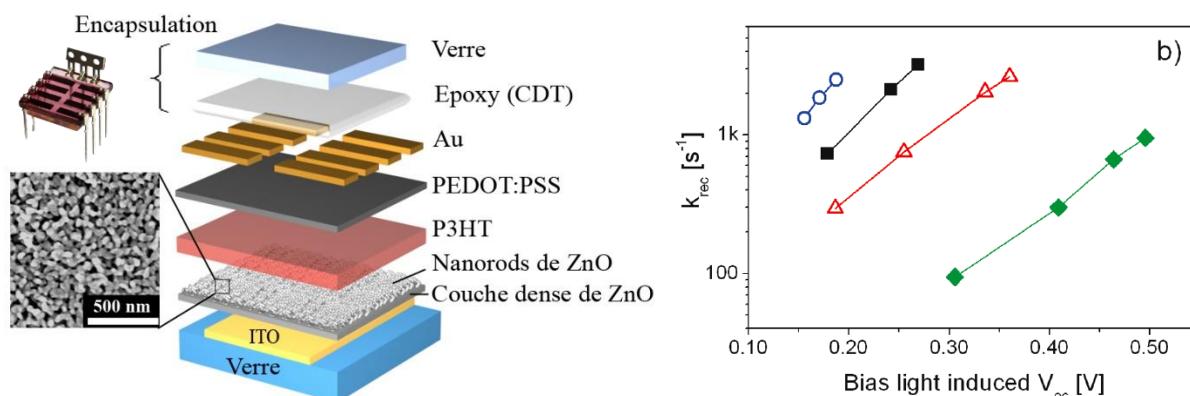


Figure 25 - (Gauche) Structure de la cellule solaire hybride à base de couches poreuses de ZnO élaborées en solution. (Droite) Taux de recombinaison des charges en fonction de la tension de circuit ouvert photo-induite pour différentes morphologies de nano-bâtonnets de ZnO (noir : sphères de 5nm, vert : sphères de 24nm ; bleu : nanorods de 8x13nm ; rouge : nanorods de 14x55nm). Issu de J. Bouclé et al., *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 3664.

### Premières cellules sensibilisées à colorant – collaboration Dr. Henry J. Snaith

En parallèle à l'étude en structure BHJ précédente, j'ai effectué avec le Dr. Henry Snaith, alors *Junior Research Fellow* au sein de l'équipe de Cambridge, les premiers tests en cellules DSSC des électrodes à base de ZnO. Grâce à son expertise des DSSC solides, nous avons ainsi élaboré les premiers dispositifs, conduisant à démontrer la potentialité importante du système pour l'application. Ce travail préliminaire trouvera sa valorisation avec mon arrivée à l'institut XLIM de Limoges, comme le décrivent les sections suivantes de ce manuscrit.

**Financements.** Projet européen NAIMO

### II.3.c) Cellules sensibilisées à colorant à l'état solide (poste MCF)

Lors de mon recrutement en 2007 en tant que Maître de Conférences à Limoges, j'ai principalement cherché à développer un nouvel axe de recherche dédié aux composants hybrides pour le photovoltaïque au sein de l'équipe Optoélectronique Plastique à XLIM. J'ai alors bénéficié d'un « **Contrat Renforcé Recherche** » (C2R, Région Limousin/Université de Limoges, sélection non systématique sur critère d'excellence) de deux ans me permettant une décharge d'enseignement, une enveloppe de fonctionnement (30k€) et la possibilité de recruter un stagiaire postdoctoral pour une durée de 12 mois.

Cet environnement m'a permis d'initier efficacement plusieurs projets de recherche dédiés aux composants hybrides pour le photovoltaïque, thématiques à l'époque représentée au niveau national par seulement quelques équipes bien identifiées (liste non exhaustive) [104, 136-141]. On note qu'une première collaboration avait néanmoins été initiée entre l'équipe de Limoges et le Laboratoire LPPI de Cergy-Pontoise, permettant une première étude sur un système hybride sensibilisé à colorant [142].

Les sections suivantes présentent un aperçu synthétique des différents aspects de ce travail.

#### a) Couches minces d'oxydes métalliques : couches bloqueuses et électrodes transparentes

J'ai dans un premier temps cherché à développer la technique en solution de pyrolyse chimique en spray [143] pour l'élaboration de couches minces d'oxydes métalliques, principalement de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{ZnO}$ . Ces dernières sont en effet largement utilisées comme couches bloqueuses de charges dans les architectures conventionnelles de composants hybrides (DSSC et HBJ). Ces travaux ont rapidement débouché sur la réalisation d'électrodes transparentes à l'aide de couches dopées réalisées par cette technique. Plusieurs systèmes ont été testés :  $\text{ZnO}$  dopé Al ou Cu, codopage In/N, puis premiers tests de dépôts d'électrodes de FTO au laboratoire (oxyde d'étain dopé fluor). Les études ont révélé les principales limitations de la technique de dépôt, associée à une rugosité importante et à la présence de joints de grains néfastes au transport des charges. Néanmoins, une étude plus large des mécanismes de transport a pu être réalisée sur les systèmes à base de  $\text{ZnO}$ , en comparant les propriétés électriques (conductivité et coefficient Seebeck) des couches élaborées en solution avec celles obtenues par pulvérisation par faisceau d'ions (IBS) au laboratoire [144]. Une transition semi-conducteur/métal a pu être mise en évidence, bien que l'influence du dopage reste modérée sur les niveaux de conductivité obtenus.

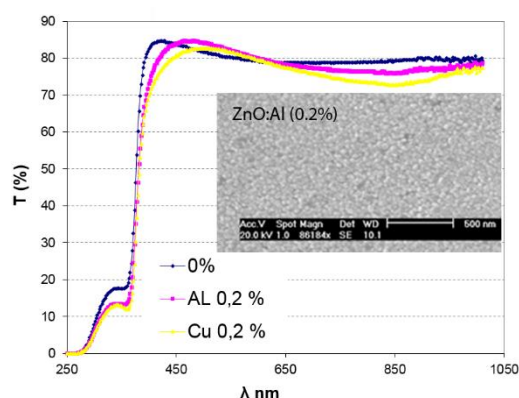


Figure 26 – Transmission optique de couches minces de  $\text{ZnO}$  dopées réalisées par pyrolyse en spray et image MEB correspondante ( $\text{ZnO:Al}$ )

**Encadrement.** Stage M1 - Aycha Moraach (2008) ; Participation à un encadrement de thèse (2007-2010) - Firas Hijazi ; Stage M2 - Abdelmounim Dharyf (2009).

**Financement.** Contrat C2R (Région Limousin/Université de Limoges)



### b) Cellules solaires sensibilisées à colorant à l'état solide à base de ZnO

S'appuyant sur les études préliminaires réalisées à Cambridge avec le Dr. Henry Snaith sur l'utilisation d'électrodes poreuses de ZnO pour dispositifs sensibilisés à colorants, j'ai initié à Limoges l'ensemble du procédé d'élaboration, afin de pouvoir disposer notamment de briques de base inorganiques telles que des nanocristaux semi-conducteurs de ZnO. Ce premier travail de réalisation de dispositif hybride à Limoges a nécessité des phases d'optimisation complètes et complémentaires, afin d'aboutir à la maîtrise des étapes clefs du procédé. La géométrie visée repose sur la structure classique proposée par l'équipe de M. Grätzel dans la première description des dispositifs solides à base du verre moléculaire spiro-OMeTAD (voir Figure 27) [87], et qui depuis a montré les performances les plus notables. On note que la bibliographie concernant les approches DSSC solides à base de ZnO était à l'époque plutôt réduite [145, 146], alors même que l'oxyde de zinc apparaissait comme une alternative prometteuse pour l'application.

J'ai donc implémenté au laboratoire le procédé de croissance par voie sol-gel de nanocristaux de ZnO, qui a rapidement permis la croissance de nanoparticules aux propriétés morphologiques bien contrôlées. Par suite, et utilisant la recette développée à Cambridge [135], nous avons optimisé les formulations ZnO/additif/solvant pour aboutir au dépôt de couches minces de porosité contrôlée. Pour ce faire, nous avons testé deux additifs (éthyle cellulose ou EC et polyéthylène glycol ou PEG) dans le but d'atteindre des porosités importantes ainsi que des viscosités adaptées au dépôt de films épais (>1µm) à la tournette. De même, un travail important a été réalisé concernant les conditions de frittage des couches, nécessaires pour l'élimination des phases organiques et pour la percolation électronique du réseau de particules obtenu. Les caractérisations des propriétés structurales, morphologiques et vibrationnelles ont permis d'initier une collaboration avec le Dr. Maggy Colas du SPCTS concernant l'analyse par diffusion Raman des structures nano-poreuses de ZnO (Figure 28a). En parallèle, les étapes de sensibilisation des couches par des complexes de ruthénium de référence (colorant N719 et Z907) ont été optimisées, de même que la phase d'infiltration en solution du verre moléculaire spiro-OMeTAD. Les cellules finales ont rapidement montré une réponse photovoltaïque significative, permettant de mettre en relation les propriétés des électrodes poreuses élaborées avec les performances des dispositifs.

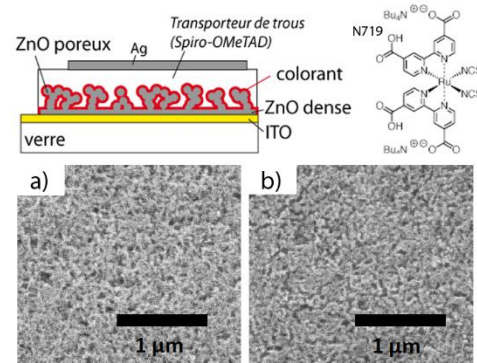


Figure 27 – Structure d'une cellule DSSC solide à base de ZnO et structure chimique du colorant N719. En bas : image MEB de deux couches poreuses de ZnO élaborées à partir de formulation EC (a) et PEG (b)

L'étude optoélectronique des performances photovoltaïques (caractéristiques courant-tension dans le noir et sous simulateur solaire, spectre d' « Incident Photon to Charge carrier Efficiency » IPCE) a montré une forte dépendance du photo-courant et de la photo-tension aux conditions de recuit des couches poreuses utilisées (voir Figure 28c et d).

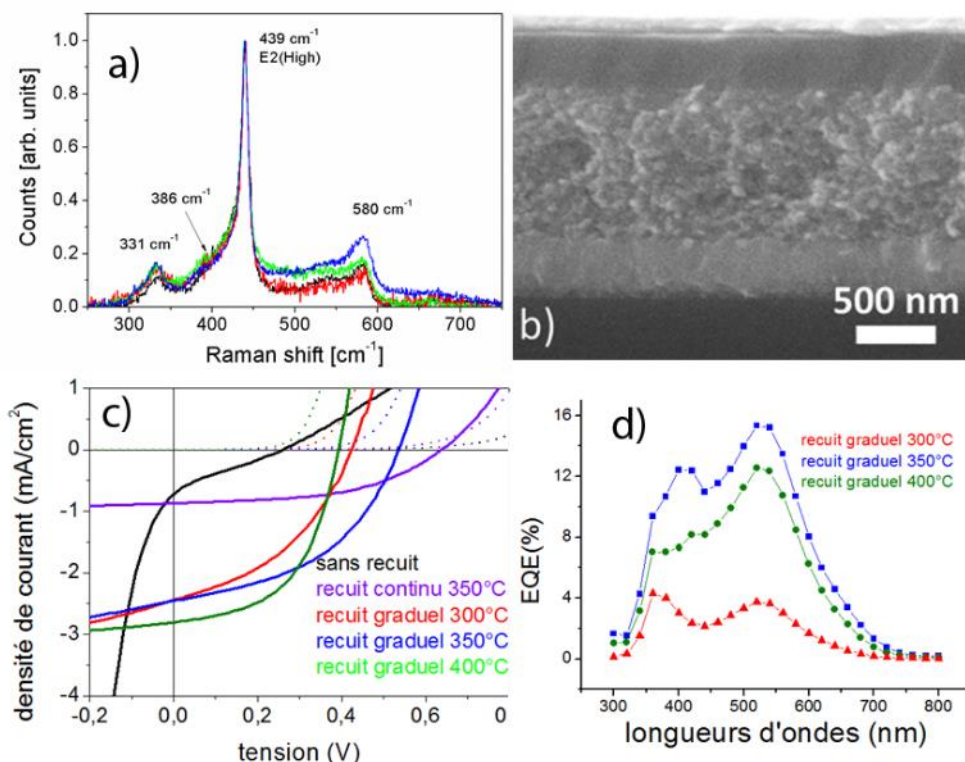


Figure 28 – a) Spectres de diffusion Raman de couches poreuses de ZnO élaborées en solution. b) Coupe transverse d'une cellule ssDSSC ZnO. c) caractéristiques électriques des cellules ssDSSC en fonction des paramètres de recuit des couches. d) Spectres IPCE correspondants.

Un recuit graduel mené jusqu'à 350°C sous air s'est avéré correspondre au meilleur compromis entre propriétés électriques et morphologie des couches, conduisant à des rendements de conversion de puissance comparables à l'état de l'art de l'époque. Ce résultat est la conséquence d'une élimination complète de la phase d'EC dans la couche poreuse, conduisant à une interface optimisée avec le colorant et le verre moléculaire.

Ces travaux ont été valorisés au niveau international dans les cadres des collaborations initiées avec nos partenaires Algériens et Britanniques [147-154]. De façon plus locale, cette étude a permis de poser les bases d'un protocole robuste de fabrication de cellules sensibilisées à colorant à l'état solide, ouvrant la voie aux études plus systématiques sur le système à base de  $\text{TiO}_2$  (voir sections suivantes).

**Encadrements.** Directeur de thèse français, programme PROFAS (2007-2009) – Dr. Mourad Boucharef.  
**Financements.** Bourse programme PROFAS. Contrat C2R (Région Limousin/Université de Limoges)  
**Collaborations.** Université de Constantine, Algérie  
 Med Seghir Boumaza, Université de Guelma, Algérie  
 Henry J. Snaith, University of Oxford, UK  
 Maggy Colas, SPCTS, Limoges

### c) Cellules solaires sensibilisées à colorant à l'état solide à base de $\text{TiO}_2$

Suite aux travaux réalisés sur les systèmes ssDSSC à base de  $\text{ZnO}$ , j'ai initié une collaboration très étroite avec l'équipe de Nathalie Herlin-Boime, du CEA de Saclay (DSM/IRAMIS/NIMBE, Laboratoire Edifices Nanométriques), dont l'équipe produit en particulier des nanomatériaux de natures variées par voie physique (technique de la pyrolyse laser). Les bonnes relations avec l'équipe, entretenues depuis ma thèse, ont facilité les interactions et les échanges qui, bien que non formalisés au travers de programme de recherche financés (malgré les demandes multiples au cours des années), ont été très productifs sur la thématique. Notamment, 3 thèses en collaboration entre les deux laboratoires ont été conduites, avec des co-encadrements conjoints.

#### Composants solides de types ssDSSC à l'état de l'art

Le point de départ naturel de la collaboration a consisté à évaluer les nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  synthétisées par pyrolyse laser pour l'application photovoltaïque, cette application n'ayant à l'époque pas encore été évaluée par l'équipe du CEA. La problématique des électrodes poreuses d'oxydes métalliques pour l'application DSSC a généré un grand nombre de travaux au niveau international [83]. Certaines équipes ont cherché à améliorer les propriétés de transport de charges des électrodes en remplaçant l'oxyde de titane historique par des oxydes binaires ou ternaires, ou en modifiant la morphologie des électrodes pour aller vers des structures ordonnées plus propices à la diffusion des porteurs photo-injectés. Néanmoins, le  $\text{TiO}_2$  nanocristallin élaboré à partir d'un colloïde synthétisé par voie hydrothermale reste inégalé en termes de performances [155, 156]. D'autres procédés d'élaboration de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$ , comme la synthèse par pyrolyse en flamme, ou les voies aqueuses, ont été néanmoins explorées, bien qu'elles présentent généralement toutes une étape limitante au niveau du procédé complet (comme une étape à haute pression pendant plusieurs heures ou la nécessité de procédés hautes températures  $>1000^\circ\text{C}$ ) [157]. Le passage aux grandes échelles peut ainsi tirer bénéfice du procédé de pyrolyse laser (Figure 29), développé aux USA au début des années 80 [158] et transposé au CEA de Saclay à partir de 1987 [71]. La technique possède des spécificités originales qui lui confèrent de fortes potentialités pour le passage à l'échelle industrielle : une synthèse en flux continu dans une enceinte « sans parois » limitant la contamination des produits ; la synthèse de particules aux propriétés bien contrôlées et avec des taux de production élevés ; la possibilité de collecter les nanopoudres en solution à la sortie du réacteur [159]. De plus, le procédé est démontré à l'échelle du pilote industriel [160] et une compagnie privée de la région parisienne, issue du CEA, commercialise depuis 2006 des nanopoudres de

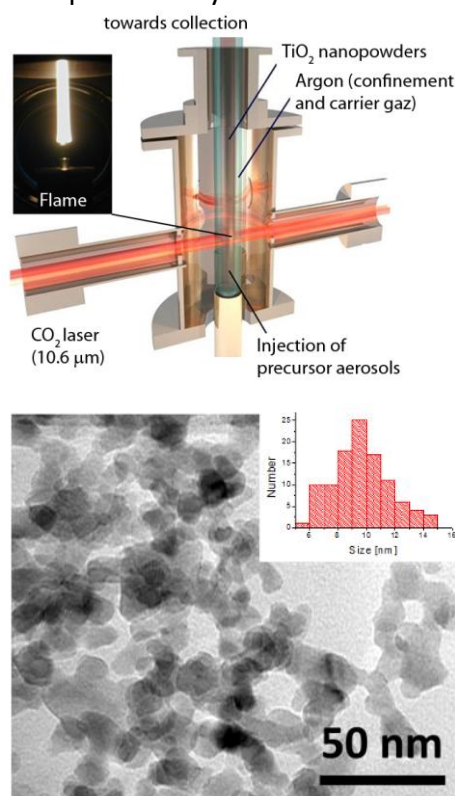


Figure 29 – Principe de la pyrolyse laser et morphologie d'une nanopoudre de  $\text{TiO}_2$

carbure de silicium notamment.<sup>3</sup> La production de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  est quant à elle démontrée depuis 1987 [161], mais adaptée à des précurseurs plus souples depuis 2008 au CEA [162] (exemple de particules typiques à la Figure 29). La synthèse de phases dopées présentant une activité dans le visible a été de plus reportée très récemment, illustrant de fortes potentialités pour la photocatalyse notamment [163].

Ainsi, nous avons initié le travail ([thèse de doctorat de Hussein Melhem](#), 2008-2011) par la mise au point d'un procédé de formulation des particules fournies par le CEA de Saclay adapté au dépôt d'électrodes poreuses à l'échelle du laboratoire. Pour ce faire, nous avons adapté le procédé conventionnel de préparation des colles de  $\text{TiO}_2$  développé et optimisé depuis deux décennies pour les cellules DSSC liquides [156] en visant principalement à le simplifier et à réduire le nombre d'étapes impliquées. Nous avons ainsi montré que la mise en suspension des particules dans l'éthanol, en présence d'une fraction contrôlée d'éthyle cellulose (EC) permet l'obtention de couches poreuses frittées présentant une forte porosité de l'ordre de 60% (Voir Figure 30a).

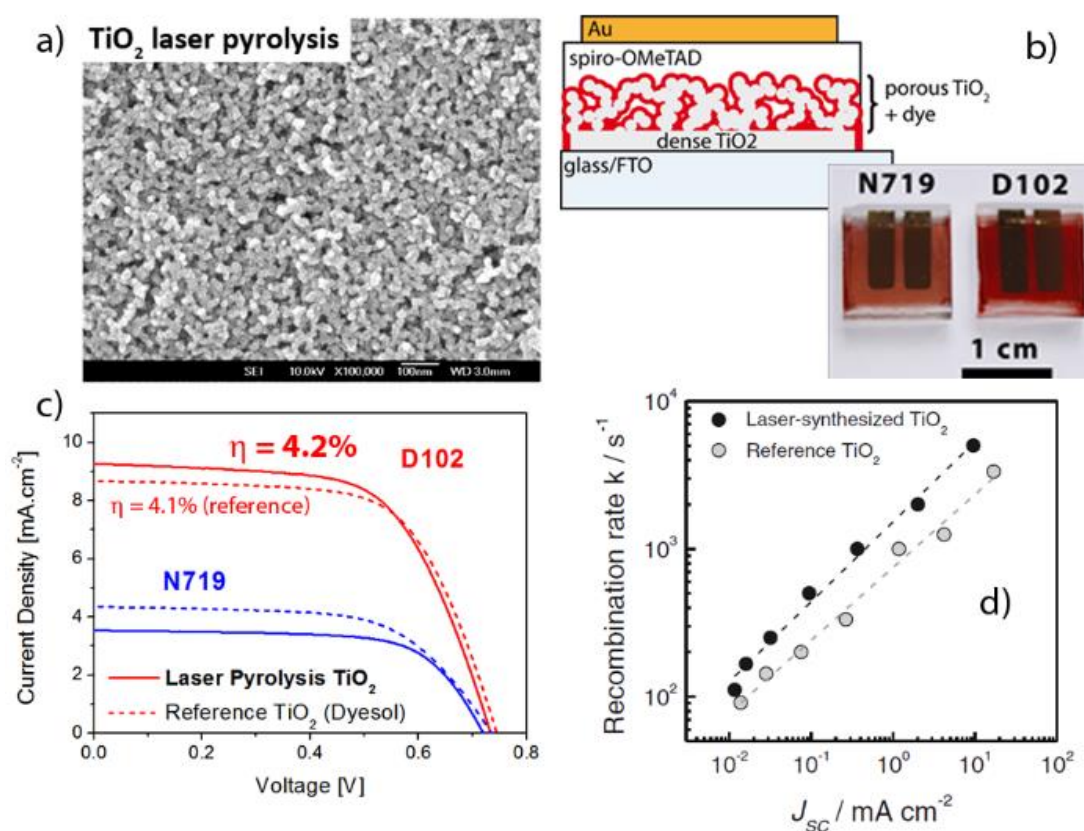


Figure 30 – a) Image MEB d'une couche de  $\text{TiO}_2$  poreuse réalisée à partir d'une formulation de nanoparticules synthétisées par pyrolyse laser. b) Structure simplifiée des cellules DSSC solides réalisées et photographies des composants finaux (comparaison entre un colorant Ruthénium N719 et le colorant organique D102). c) Caractéristiques  $J(V)$  sous illumination solaire simulée ( $100 \text{ mW cm}^{-2}$ , AM1.5G, correction spectrale) des cellules DSSC solides pour le colorant ruthénium N719 et le colorant organique D102. d) Taux de recombinaison associés aux cellules à base de D102, mesurés par photo-tensions résolues en temps.

<sup>3</sup> <http://www.nanomakers.fr/>



Les couches ont été ensuite implémentées en tant qu'électrodes poreuses pour cellules DSSC solides (Figure 30b), en utilisant un colorant organique commercial (dérivé d'indoline D102) et le conducteur de trou solide spiro-OMeTAD. Après une phase importante d'optimisation où chaque étape du procédé a été vérifiée et adaptée localement, nous avons finalement démontré des performances à l'état de l'art (4.2%) pour les composants basés sur les particules synthétisées par pyrolyse laser, par rapport aux dispositifs fabriqués à l'aide d'une colle commerciale de  $\text{TiO}_2$  [164]. En particulier, les paramètres d'infiltration du verre moléculaire dans les pores nanométriques de l'électrode ont été évalués à l'aide d'une stratégie originale basée sur des mesures thermogravimétriques, en collaboration avec l'équipe de Fabrice Goubard du LPPI de Cergy-Pontoise. Les mesures ont montré l'obtention d'un taux de remplissage largement amélioré (de l'ordre de 80%) avec les électrodes comportant des particules issues de la pyrolyse, par rapport aux cellules références. Ce taux important a été attribué à la morphologie particulière des nanopoudres de départ (morphologie en « chaînette »), conduisant à une interface  $\text{TiO}_2$ /colorant/électrolyte optimisée. Cette dernière s'est avérée cruciale pour compenser les taux de recombinaison de charges importants observés pour le  $\text{TiO}_2$  issu de la pyrolyse laser (voir Figure 30), témoignant d'un lien important entre technique de préparation et état de surface des particules [164].

Ces résultats ont permis de positionner l'équipe de façon privilégiée au niveau national concernant le développement des approches hybrides solides, conduisant depuis à de nombreuses collaborations. Un démonstrateur de  $4 \text{ cm}^2$  basé sur cette technologie a de plus été exploité comme vitrine de nos activités au laboratoire XLIM (Figure 31, et <http://www.youtube.com/watch?v=HOxnHEYqWOO>).



Figure 31 – Démonstrateurs XLIM ssDSSC (surface active  $4 \text{ cm}^2$ )

#### Composants solides à base de $\text{TiO}_2$ dopé à l'azote

Dans un second temps, la thèse d'Hussein Melhem nous a permis d'initier de façon préliminaire les études concernant les **nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  dopées à l'azote** fournies par le CEA, qui présentent un gap optique réduit en raison de l'apparition d'une contribution complémentaire dans le visible due au dopage (Figure 32). Le  $\text{TiO}_2\text{:N}$  avait été préalablement exploité en photocatalyse [165, 166], mais aussi en cellules DSSC liquides [167, 168] en raison de cette photosensibilité dans le visible. L'incorporation d'azote conduit généralement à une augmentation des performances des cellules *via* une augmentation du rendement quantique externe dans la zone 400-500 nm [167], ainsi que par l'observation de recombinaisons moins rapides [168]. Nous avons ainsi pour la première fois transposé l'utilisation de nanoparticules de  $\text{TiO}_2\text{:N}$  pour cellules sensibilisées à l'état solide, et montré qu'une contribution de l'oxyde dopé à la photo-génération de charges est possible [169]. Néanmoins, les processus électroniques précis permettant cette génération restaient flous, avec notamment une question ouverte sur la façon dont l'oxyde dopé pouvait être réduit suite à l'absorption de photons du domaine visible (*via* le colorant ou directement par le verre moléculaire solide, voir Figure 33).

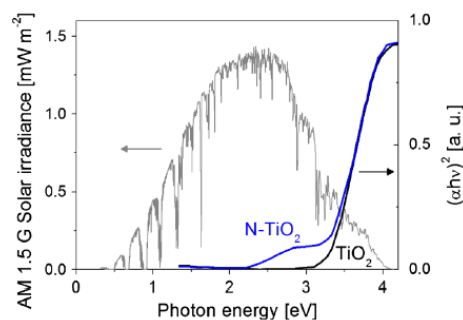


Figure 32 – Comparaison des propriétés optiques de nanopoudres de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{N-TiO}_2$  par rapport au spectre solaire standard.

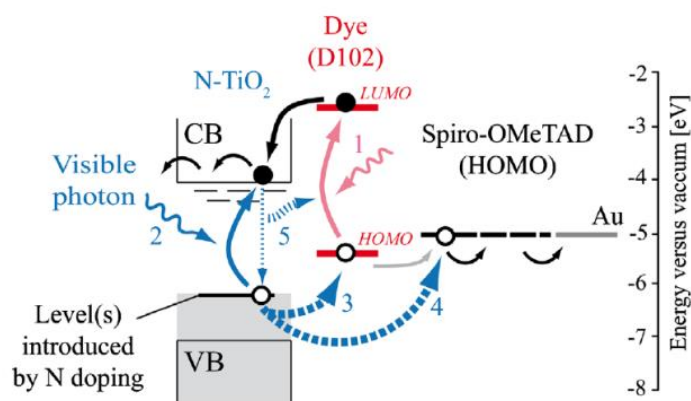


Figure 33 – Processus électroniques susceptibles de se dérouler au sein de cellules ssDSSC basées sur une électrode mésoporeuse de N-TiO<sub>2</sub>.

Ce travail a aussi permis des études plus poussées concernant le rôle exact de l'azote sur les propriétés optiques des nanopoudres de TiO<sub>2</sub>, et des collaborations étroites ont alors été initiées avec l'équipe du **Prof. A. Kassiba** de l'institut IMMM du Mans, spécialiste de caractérisation par résonance paramagnétique électronique (RPE), et avec l'équipe du **Prof. M. Makowska-Janusik** de l'Université Jan Duglosz (JDU) à Czesochowa en Pologne, spécialiste de la modélisation numérique de clusters semi-conducteurs nanométriques par des méthodes de Chimie Quantique *ab initio* et semi-empiriques. Cette collaboration XLIM-CEA-IMMM-JDU a pu être approfondie à l'aide d'un support ELIARE (Région Limousin/FEDER) dédié au montage de consortium que j'ai coordonné, permettant des discussions pour le dépôt de projets au niveau français et européen dédiés à l'application de nouveaux matériaux oxydes pour le photovoltaïque ou la photocatalyse.

D'un point de vue scientifique, ces collaborations ont permis d'effectuer des études avancées sur les oxydes de titane dopés et non dopés visant à mettre en lumière les caractéristiques locales des atomes d'azote introduits lors du dopage, et leur influence sur les propriétés électroniques des particules. Nous avons ainsi pu montrer l'incorporation effective de l'azote dans des sites cristallins du TiO<sub>2</sub> par la pyrolyse laser, avec la présence d'une fraction importante de radicaux de surface de type NO\* susceptibles de favoriser les recombinaisons interfaciales au sein des cellules finales [169].

Ces études préliminaires levèrent néanmoins certaines difficultés quant à l'utilisation des matériaux dopés à l'azote pour le photovoltaïque hybride. L'influence bénéfique de l'azote sur le rendement de conversion restait modérée, et plusieurs questions restaient encore sans réponses notamment concernant le rôle exact de l'azote sur la configuration énergétique des matériaux. Ces points ont ainsi fait l'objet d'une partie de la thèse de **Jin Wang** (2011-2014, financement CEA, co-encadrée par moi-même) où nous avons cherché à **étudier de façon systématique l'influence du dopage à l'azote sur les propriétés physiques des nanopoudres, ainsi que sur les performances des cellules solaires réalisées**. Pour ce faire, une série de nanopoudres incorporant différents taux de dopage en azote a été synthétisée et caractérisée à l'aide d'un panel large de techniques visant à préciser leurs propriétés morphologiques, structurales, optiques, et électroniques : étude par spectroscopie photo-électronique X (XPS) des nanopoudres dopées avec différentes concentrations en azote ; étude approfondie par

RPE des centres paramagnétiques actifs ; modélisations numériques des clusters et de leur environnement (présence de lacunes d'oxygène). Nous avons ainsi observé la localisation préférentielle de l'azote en position interstitielle après le recuit des particules. Une **migration des atomes vers la surface** a de plus été observée pour les taux de dopage élevés, conduisant à des états de surface propices aux recombinaisons. Ces dernières ont été évaluées sur les nanopoudres par des mesures de conductivité micro-onde en régime transitoire ou TRMC (C. Colbeau-Justin, Laboratoire de chimie Physique, Université Paris-Sud, voir Figure 34), corrélées aux cinétiques de charges mesurées en dispositifs par la mesure des photo-tensions résolues en temps (voir paragraphe 0 ci-après). Finalement, les performances des cellules solaires solides élaborées en fonction du taux de dopage ont pu être interprétées en mettant en avant le compromis nécessaire entre la contribution bénéfique du dopage sur le transport et sur la génération de charges, et son influence négative sur les taux de recombinaison (Figure 35).

Un dopage à l'azote efficace correspond de ce fait à des concentrations massiques de l'ordre de 0.2% au sein du  $\text{TiO}_2$ . Nos études ont ainsi permis de montrer la nécessité d'un dopage préférentiel de l'azote au sein du réseau de  $\text{TiO}_2$ , afin que ses effets bénéfiques ne soient pas masqués par la contribution de la surface des grains [170].

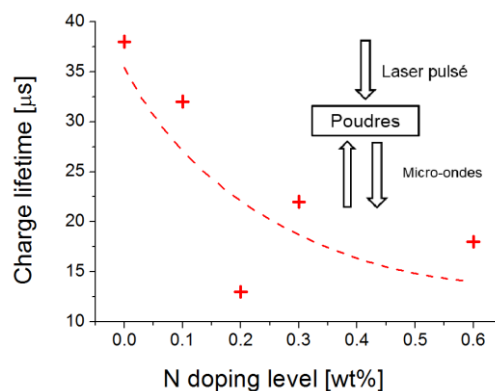


Figure 34 – Durées de demi-vie des charges photo-générées à 355 nm dans des poudres de  $\text{TiO}_2\text{:N}$ , estimées par TRMC.

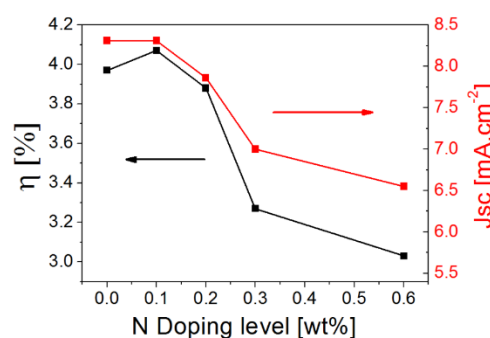


Figure 35 – Rendement de conversion et courant de court-circuit de cellules ssDSSC à base de  $\text{TiO}_2$  dopé à l'azote en fonction du taux de dopage.

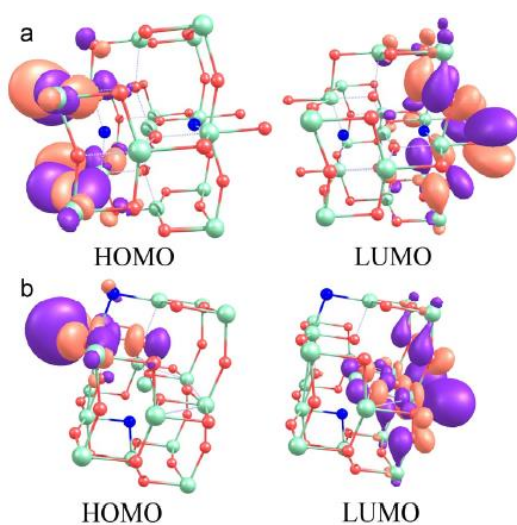


Figure 36 – Niveaux HOMO-LUMO calculés par DFT (LC-BLYP) sur des clusters de  $\text{TiO}_2$  dopés à l'azote (a) sans et (b) en présence de lacunes d'oxygène.

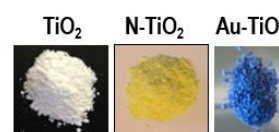
D'un point de vue théorique, les modélisations numériques menées par l'équipe Polonaise à l'aide d'une approche « cluster » sont relativement originales dans la littérature. Elles ont montré que la présence de lacunes d'oxygène au sein de la structure cristalline du  $\text{TiO}_2$  est cruciale pour la réduction du gap optique des poudres dopées à l'azote (Figure 36). Les simulations permettent dans ce cas une bonne reproduction des spectres optiques expérimentaux. Ces résultats sont en cours de publication [170].

Ce type de modélisations a de plus été exploité pour l'étude plus systématique de nano-clusters de  $\text{TiO}_2$  passivés ou non par des groupements OH ou TiOH, et sensibilisés ou non par le colorant organique D102 que nous utilisons comme système référence. Les études ont ainsi permis de montrer

que la passivation externe influence fortement les propriétés électroniques (niveaux HOMO-LUMO) des clusters lorsque leur diamètre est inférieur à 1 nm. Finalement, ce travail commun a permis la simulation des transferts de charges à l'interface  $\text{TiO}_2/\text{D102}$ , ces aspects étant primordiaux pour l'application photovoltaïque en particulier [171].

### Extension vers d'autres systèmes dopés et phases alternatives

Le travail systématique mené entre 2007 et 2012 sur les systèmes  $\text{TiO}_2$  et  $\text{N-TiO}_2$  a permis une meilleure connaissance des processus liés au dopage et à leur influence sur les propriétés physiques des nanopoudres synthétisées par pyrolyse laser. Ces études ont rapidement permis d'aller vers de nouveaux systèmes dopés, voire vers de nouvelles phases d'oxyde de titane susceptibles de montrer un intérêt applicatif pour le photovoltaïque. Deux stratégies principales sont alors recherchées : obtention de gap optiques réduits (composés sous-stœchiométriques  $\text{TiON}$ ) ou exploitation d'effets plasmoniques par un dopage avec des métaux nobles. Nous donnons ci-dessous quelques éléments concernant la deuxième approche.



Nous avons donc initié des études concernant l'utilisation de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  dopées à l'or ( $\text{TiO}_2:\text{Au}$ ) ou à l'argent ( $\text{TiO}_2:\text{Ag}$ ). **L'obtention en une étape de nanopoudres dopées avec des métaux nobles par pyrolyse laser** permet dans ce cas d'exploiter les propriétés optiques des nanostructures métalliques correspondantes, notamment les **effets plasmoniques**. Plusieurs séries de nanopoudres dopées ont donc été caractérisées et utilisées pour réaliser des électrodes poreuses pour cellules ssDSSC. Les propriétés optiques associées montrent une **contribution nette du dopage** (cas de l'or à la Figure 37) dans le domaine visible. Les premières séries de cellules solaires réalisées montrent quelques résultats encourageants, notamment pour les faibles taux de dopage, mais les tensions de circuit ouvert sont généralement plus faibles que celles des cellules de référence, et le courant chute fortement pour les taux de dopage plus élevés.

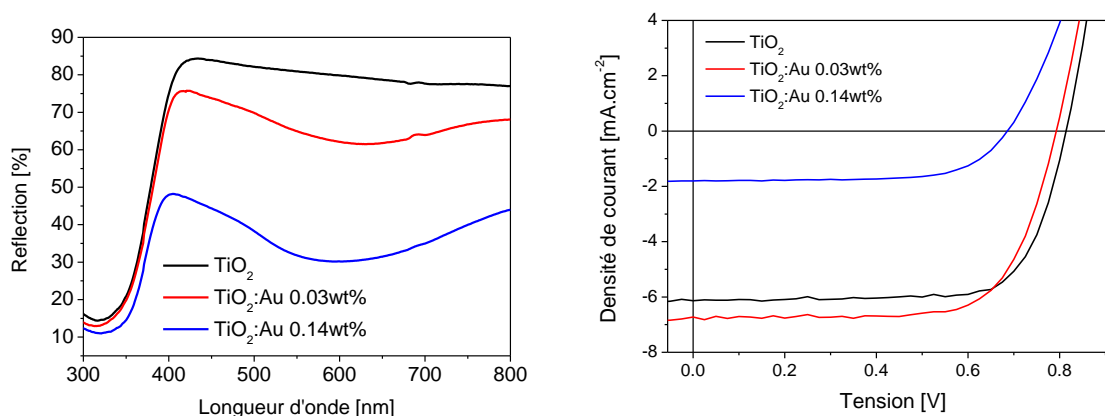


Figure 37 - A gauche : Réflectivité de poudres de  $\text{TiO}_2$  dopées à l'or. A droite : Caractéristiques  $J(V)$  sous simulation solaire de cellules ssDSSC réalisées à partir des mêmes couches poreuses.

Ces mesures suggèrent que les nanostructures d'or peuvent jouer le rôle de centres de recombinaison. Des mesures complémentaires sont en cours pour tenter d'optimiser l'homogénéité des couches poreuses déposées et pour confirmer les premières tendances observées.



Au-delà des études dédiées au développement d'électrodes poreuses innovantes, au cœur de ma contribution sur les systèmes ssDSSC à base de ZnO et de TiO<sub>2</sub>, j'ai de plus initié un certain nombre de collaborations avec des équipes de chimistes et physico-chimistes bien identifiées au niveau national, dans le but d'étudier de nouveaux sensibilisateurs organiques ou électrolytes solides. Ces actions n'ont pas toutes été menées dans le cadre de supports financiers formalisés.

### Collaborations pour le développement de nouveaux colorants organiques

Les premiers échanges concernant le développement de nouvelles molécules sensibilisatrices ont été menés avec l'équipe de **T. Toupance** et **C. Olivier** de l'**ISM de Bordeaux**, parfaitement identifiée au niveau national dans la thématique des composants hybrides, notamment pour la préparation par voie sol-gel d'oxydes nanostructurés (SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>) et synthèse de colorants organiques depuis 2008 [172-174].

Plusieurs échanges ont ainsi eu lieu entre 2011 et 2012 (plusieurs séjours au laboratoire de Samuel De Souza, doctorant ISM) pour évaluer le comportement en cellules DSSC à l'état solide d'une série de colorants organiques *push-pull* dérivés de carbazoles. Les spécificités des colorants de la famille des molécules *push-pull* avaient alors été décrites dans l'article de revue de Bauerle *et al.* [175]. La stratégie de synthèse visait ici à obtenir des tensions de circuit ouvert plus élevées en tirant profit du potentiel d'oxydation important du motif carbazole, ainsi que des coefficients d'absorption élevés à l'aide de l'ajout de groupements naphthyl censés étendre la conjugaison [176]. Ces composés, associés à des électrolytes liquides variés, avaient à l'époque démontré de bonnes performances préliminaires [176, 177], mais la transposition aux composants solides restait à évaluer. Les quelques séries réalisées ont montré de bonnes potentialités avec des courants générés prometteurs, associés à des rendements de conversion de l'ordre de 2% pour le meilleur composé (SD5, voir Figure 38). Néanmoins, avec des performances relativement resserrées, les relations structure/propriétés des composés n'ont pas pu être dégagées de façon claire.

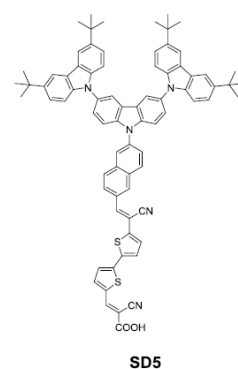


Figure 38 – colorant SD5 synthétisé à l'ISM de Bordeaux

Une seconde collaboration avec l'équipe du **CEA-INAC/SPRAM de Grenoble (Renaud Demadrille)** a aussi permis d'étudier de nouvelles familles de molécules chromophores. J'ai ainsi coordonné un premier Projet Interdisciplinaire Energie du CNRS (**COLHYBRIDE**, 2010-2012), impliquant aussi l'équipe de **Jörg Ackermann** du **CINaM à Marseille**, dont les objectifs principaux étaient le développement de cellules photovoltaïques hybrides à l'état solide reposant sur le greffage d'oxydes métalliques transparents (TiO<sub>2</sub> et ZnO) par de nouveaux colorants organiques. Pour ce faire, deux géométries principales de cellules ont été testées au sein des laboratoires impliqués :

- **Cellules ssDSSC** : j'ai mené l'étude de nouveaux colorants développés par les partenaires au sein de cellules solides sensibilisées à colorant à base de TiO<sub>2</sub>. En particulier, une première génération de sensibilisateurs organiques *push-pull* brevetés fournis par le SPRAM [178] a été testée, démontrant des performances tout à fait intéressantes par rapport à la référence commerciale (D102) utilisée au laboratoire. Des rendements de près de 4% ont ainsi pu être démontrés, et les mécanismes

limitants ont pu être identifiés à l'aide des mesures de cinétiques de recombinaison effectuées par mesure de photo-tensions transitoires (TPV) au laboratoire (Figure 39). Ces premiers résultats ont permis de valider la stratégie de synthèse employée visant à éliminer les éléments rares tels que le ruthénium et à privilégier les synthèses courtes.

- **Cellules hybrides à hétérojonction coaxiale (CINaM)** : Dans ce cas, des colorants semi-conducteurs de type p sont greffés sur des nano-bâtonnets de ZnO pour former une jonction p-n coaxiale dans laquelle les colorants absorbent la lumière et drainent les porteurs positifs simultanément (Figure 39). Ces nanostructures coaxiales sont déposées à la tournette en couches minces, pour former une jonction p-n volumique. Dans ce cas, nous avons évalué à XLIM les potentialités des molécules synthétisées par le CINaM pour l'accroche sur des oxydes métalliques nanostructurés. L'approche originale de composants hybrides coaxiaux développée par le partenaire est un fait marquant de ce travail, mené en collaboration notamment avec des équipes de l'Imperial College de Londres [179].

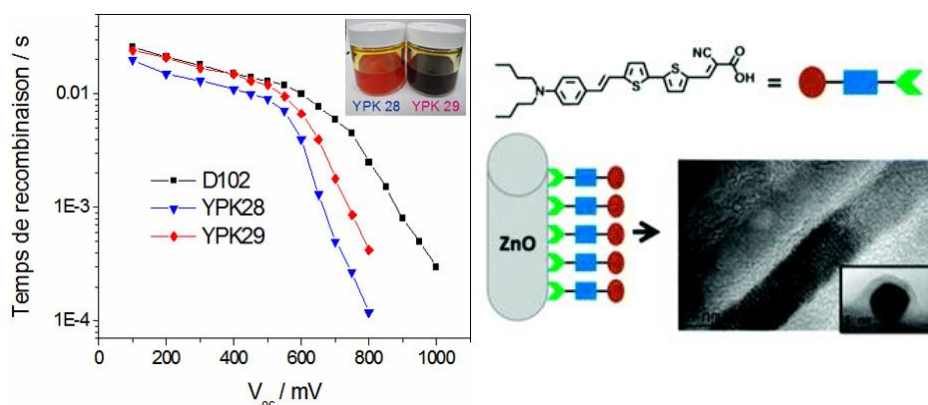


Figure 39 – A gauche : Temps de recombinaison estimés par TPV de cellules ssDSSC élaborées avec différents colorants organiques (projet COLHYBRIDE). A droite : Concept de cellules hybrides à hétérojonction coaxiale présenté par le CINaM dans le cadre du projet PIE COLHYBRIDE.

Ces développements, en particulier ceux menés au CEA-SPRAM concernant la synthèse de nouveaux colorants organiques, ont permis la démonstration de plusieurs générations de molécules au cours des années qui ont suivi, permettant la poursuite d'une collaboration étroite. On notera par exemple l'utilisation de colorants dérivés de tri-arylamine associés à des groupements conjugués de type oligothiophène ou benzothiadiazoles implémentés en cellules à l'état solide à Limoges à l'aide d'électrodes d'oxyde de zinc électro-déposées sur substrats flexibles (PEN/ITO). Bien que présentant des rendements très modestes, ce travail a constitué une des premières démonstrations de composants flexibles ssDSSC à base de ZnO [180]. De plus, le colorant testé dans cette étude (**PK1**) est issu d'une famille de molécules dont certains représentants, dont le colorant **RK1**, ont montré des rendements à l'état de l'art en cellules DSSC avec électrolyte liquide ( $I^-/I^{3-}$ ) à **10.2%**, qui constitue actuellement le record de performance pour un colorant tout organique utilisé seul en cellule DSSC liquide [181]. Il est à noter que les colorants PK1 et RK1 ont été rapidement brevetés par le CEA de Grenoble, puis synthétisés à l'échelle commerciale par la société KaironKem (Marseille) pour être distribués depuis 2012 par la société SOLARONIX SA (Suisse). D'autre part, le colorant RK1 a été aussi incorporé dans les modules photovoltaïques installés depuis fin 2013 sur une partie

de la façade de l'EPFL à Lausanne, démontrant ses fortes potentialités pour le photovoltaïque intégré au bâtiment (BIPV). Face aux performances très intéressantes démontrées en cellules liquides, j'ai mené l'évaluation des colorants PK1 et RK1 pour cellules solides à base du transporteur de trous spiro-OMeTAD en 2012. Des performances plus modestes ont été observées pour les deux composés associés au  $\text{TiO}_2$ , principalement en raison de la nécessité d'utiliser des couches poreuses plus fines, au détriment de la collecte des photons. Le colorant PK1 se caractérise par une couverture spectrale large, avec un seuil d'absorption proche des 700 nm. La stratégie de co-sensibilisation, qui consiste à associer les deux colorants simultanément à la surface de l'électrode poreuse pour exploiter leurs propriétés optiques complémentaires, a montré de bonnes potentialités (Figure 40). Une nouvelles fois, ce sont les recombinaisons à l'interface  $\text{TiO}_2$ /colorant/spiro-OMeTAD qui limitent le photo-courant dans ces systèmes.

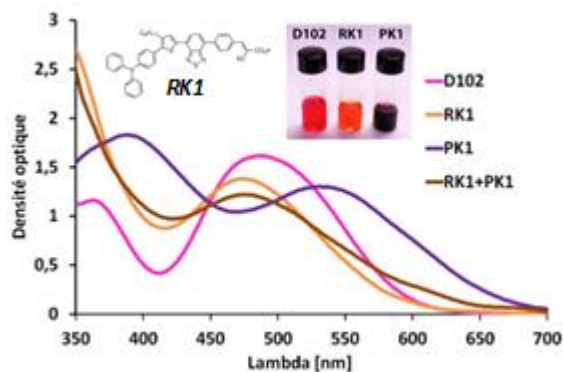


Figure 40 – Propriétés optiques des colorants RK1 et PK1 développés par le CEA-INAC (R. Demadrille) et testés en cellules ssDSSC à XLIM.

Ces colorants, ainsi que de nouvelles familles dérivées développés à Grenoble, ont fait l'objet du projet **NOXOMIX** (2013-2014) financé par la cellule Energie du CNRS, que j'ai coordonné en partenariat avec **Renaud Demadrille du SPRAM de Grenoble**. L'autre aspect développé dans ce projet (nouveaux oxydes de titane faible gap et composites  $\text{TiO}_2$ /nanostructures de carbones) sera développé dans les sections suivantes de ce manuscrit.

#### Contribution au développement de nouveaux verres moléculaires (électrolytes solides ou HTM)

En parallèle des travaux associés aux colorants organiques, j'ai de plus eu l'occasion d'initier et de développer d'étroites collaborations nationales avec des équipes de chimistes spécialisés dans la synthèse de matériaux organiques  $\pi$ -conjugués d'intérêt pour le photovoltaïque, et plus spécialement pour jouer le rôle de matériaux transporteurs de trous (HTM) au sein de cellules sensibilisées à l'état solide. Le passage d'un électrolyte liquide vers un composé solide s'accompagne de fortes limitations liées principalement à *i)* la difficulté d'infiltrer des pores nanométriques sur de grandes épaisseurs, *ii)* des mobilités de charges souvent réduites conduisant à un transport peu efficace dans la couche HTM, et *iii)* d'intenses recombinaisons interfaciales qui conduisent à réduire les tensions de circuit ouvert accessibles ainsi que les photo-courants collectés. La compatibilité énergétique du matériau pour l'extraction efficace des charges est aussi un prérequis indispensable (Figure 41).

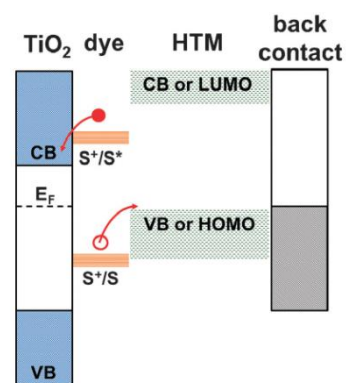


Figure 41 – Caractéristiques énergétiques simplifiées d'une cellule ssDSSC (C. Y. Hsu et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 14 (2012) 14099).

Différents matériaux solides ont été testés depuis la fin des années 1990 [182, 183], incluant des composés de natures variées, généralement élaborés et infiltrés de façon souple en solution, comme l'iodure de cuivre  $\text{CuI}$  [184], le thiocyanate de cuivre  $\text{CuSCN}$  [185], les petites molécules solubles ou verres moléculaires [182, 183] comme

bien entendu le spiro-OMeTAD [87], qui reste encore aujourd'hui le matériau HTM de référence, ou des polymères conjugués variés incluant le PEDOT [186], ou le P3HT [187]. Plus récemment, la stibnite ( $\text{CsSnI}_3$ ), un matériau pérovskite, a conduit au rendement record de 8.5% [89], illustrant une nouvelle fois les fortes potentialités des pérovskites pour l'application photovoltaïque, ici utilisées en tant que HTM. Dans ce cas, comme dans celui des polymères conjugués, l'absorption du HTM peut efficacement contribuer à la génération du courant, bien que certaines améliorations restent encore à démontrer [188]. Depuis l'avènement des cellules à pérovskites comme matériaux absorbeurs, on note aussi que certaines contraintes dictant les caractéristiques idéales du matériau HTM ont été relâchées [189, 190], avec notamment la possibilité d'exploiter des couches actives plus fines, réduisant les problématiques du remplissage et du transport par exemple. Ainsi, des rendements de conversion importants (>12%) ont aussi pu être obtenus à l'aide de matériaux polymères de poids moléculaires significatifs, comme des dérivés de poly-triarylamine (PTAA) par exemple [191].

Concernant le concept plus conventionnel de cellules solaires sensibilisées à colorant à l'état solide, hormis le matériau référence spiro-OMeTAD qui reste encore largement couteux aujourd'hui (environ 500 € par gramme en Europe en moyenne), il demeure un besoin important pour de nouveaux matériaux HTM performants et stables. C'est dans ce contexte que j'ai ainsi pu principalement développer deux collaborations au cours des dernières années, dont une brève présentation est donnée ci-dessous.

Une première approche est menée depuis 2010 en collaboration avec l'équipe de **Fabrice Goubard** du **LPPI de l'Université de Cergy-Pontoise**, qui se spécialise notamment dans le développement de polymères conducteurs pour le stockage et la conversion électrochimique de l'énergie. Dans ce travail (thèse de Mlle Noura Métri, 2011), une nouvelle famille de verres moléculaires en « étoile », à base de cœurs tri-phénylamine et de bras composés d'une alternance de groupements thiophènes et thiénothiophènes, a été développée et évaluée à Limoges pour l'application en cellules ssDSSC [192]. Les objectifs ont alors été d'atteindre de fortes mobilités ainsi qu'une configuration énergétique (position de l'orbitale moléculaire HOMO) favorable à la régénération du colorant organique utilisé. Nous avons en particulier mené une campagne **d'estimation de la mobilité de charges** des matériaux élaborés à l'aide de dispositifs « à trous » (*hole-only devices*), permettant d'observer le régime de courant limité par la charge d'espace à partir duquel un ajustement par la loi de Mott-Gurney conduit à une valeur expérimentale de la mobilité [193, 194] (Figure 42). Finalement, les molécules les plus prometteuses ont été insérées au sein d'électrodes nanoporeuses de  $\text{TiO}_2$  sensibilisées par le colorant organique de référence D102 au laboratoire et comparées au spiro-OMeTAD. Des études poussées concernant l'influence des paramètres expérimentaux principaux (solubilisation initiale des molécules, recuit post-déposition, etc) ont permis de montrer que les conditions d'imprégnation ont un rôle prépondérant sur les performances des cellules finales.

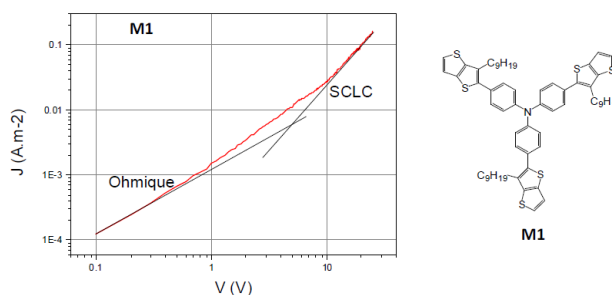


Figure 42 – Caractéristique  $J(V)$  d'un composant « à trous » élaboré à partir du verre moléculaire M1 (LPPI, Cergy-Pontoise) permettant d'estimer une mobilité de charge de  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Notamment, le taux de remplissage de l'électrode sensibilisée par le verre moléculaire a été mesuré de façon originale à partir de mesures thermogravimétriques [164], cette stratégie étant particulièrement complémentaire des techniques souvent plus lourdes généralement utilisées dans la littérature (observations par microscopie électronique à balayage, mesures par spectroscopie de photo-électrons X, etc). Bien que conduisant à des performances en cellules relativement modérées, l'étude a aussi permis de mettre en évidence l'influence d'un écrantage de l'absorption du colorant par celle du verre moléculaire sur les performances des cellules. Les mécanismes de transfert de charges et d'énergie sous-jacents ont été très récemment discutés au regard des modélisations numériques réalisées sur les molécules, ainsi que de leurs propriétés optiques et de leur comportement en cellules [195]. Ces aspects sont actuellement en cours de publication [196].

Plus récemment mais toujours dans le même registre, j'ai initié une collaboration avec l'équipe de **François Tran Van et Bruno Schmaltz du laboratoire PCM2E de l'Université François Rabelais de Tours**, qui synthétise de nouveaux matériaux  $\pi$ -conjugués pour des applications liées à l'optoélectronique et l'énergie en particulier (conversion, stockage). A ce titre, j'ai ainsi participé à l'encadrement de plusieurs séjours au laboratoire de Mr Martial Degbia, alors en thèse de doctorat à Tours (2010-2013), dans le but d'évaluer une série de verres moléculaires originaux basés sur le motif carbazole. On peut noter que cette collaboration a constitué les premiers développements de l'équipe de Tours concernant l'application photovoltaïque.

La première stratégie employée a visé à étudier l'influence de la nature des groupements présents sur le cœur carbazole sur les performances des cellules sensibilisées à colorant à l'état solide réalisées. Plusieurs paramètres ont ainsi été systématiquement analysés, comme l'extension de conjugaison ou la présence de groupements censés améliorer la mobilité des charges. Cette étude a constitué à l'époque l'une des premières concernant le développement de verres moléculaires dérivés du carbazole pour l'application photovoltaïque. Dans un contexte où le matériau dominant (spiro-OMeTAD) était incontournable pour cette application, l'originalité du projet a consisté à viser des molécules présentant des similarités fortes avec cette dernière (caractère tridimensionnel, nature des ligands) tout en assurant des conditions de synthèse souples en peu d'étapes.

Après des études physico-chimiques systématiques, plusieurs matériaux ont rapidement montré de fortes potentialités en tant qu'électrolytes solides, notamment comparés à la référence. Un fait marquant de cette étude concerne l'obtention de photo-courants supérieurs à ceux mesurés sur les cellules de références, à l'aide de cellules pourtant non optimisées (Figure 43). Nous avons de plus initié les études photo-physiques permettant une nouvelle fois d'identifier une limitation forte des performances associée aux recombinaisons intenses des charges, notamment en régime d'illumination solaire standard [197].

Suite à ces résultats, une seconde génération de molécules plus complexes a été proposée par l'équipe de Tours, sur la base d'un synthon carbazole original issu des matériaux prometteurs proposés précédemment. Les topologies finales des matériaux proposés par l'équipe se sont alors basées sur une analyse pertinente de la bibliographie, permettant de sélectionner quatre espaceurs di-fonctionnels potentiellement intéressants pour l'application, et utilisés pour coupler deux synthons au sein d'une même molécule (Figure 44).

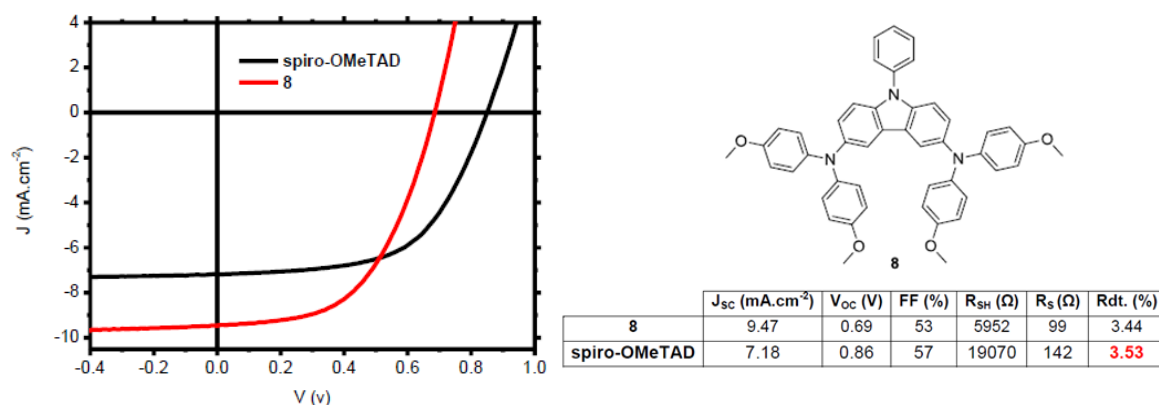


Figure 43 – (A gauche) Caractéristiques J(V) sous illumination de cellules ssDSSC basées sur le spiro-OMeTAD et le composé « 8 » dérivé de carbazole développé à Tours (PCM2E). (A droite) Structure chimique du composé « 8 » et paramètres photovoltaïques des cellules.

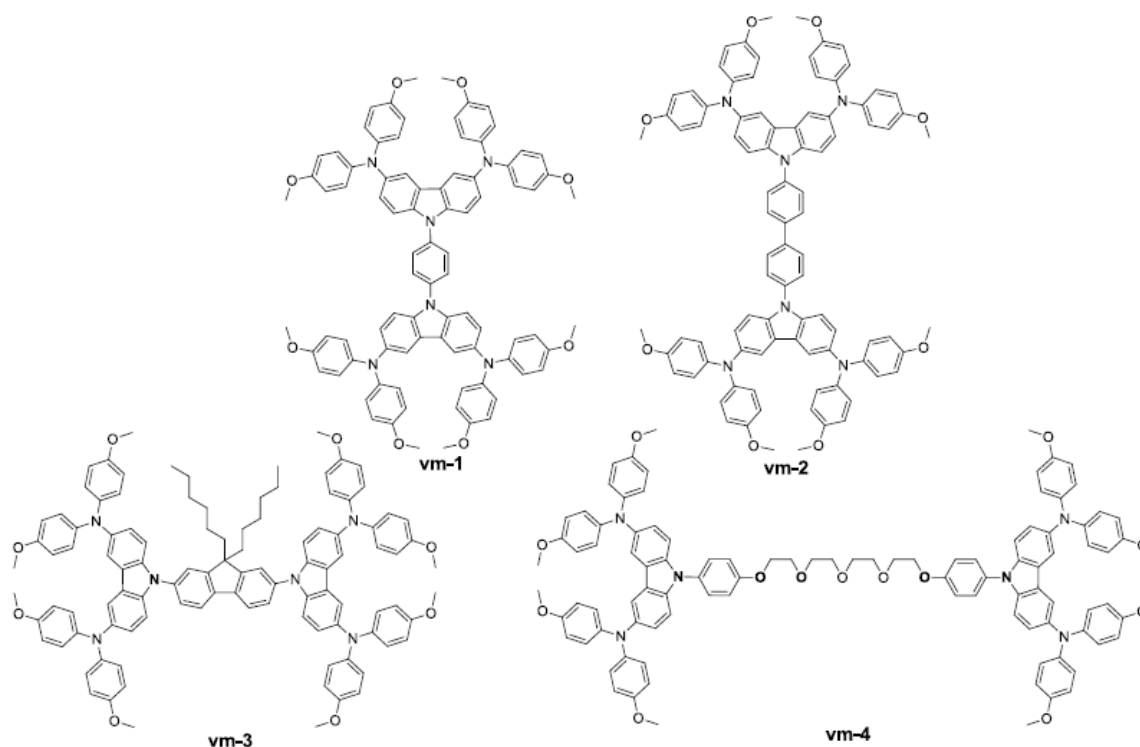


Figure 44 – Seconde génération de verres moléculaires élaborés par l'équipe du PCM2E de Tours et étudiés à XLIM en cellules ssDSSCs.

On note en particulier l'utilisation d'un espaceur oligoether pouvant *a priori* solubiliser efficacement les ions lithium provenant des sels (Li-TFSI) utilisés comme dopants de la solution conventionnelle de spiro-OMeTAD, et conduire ainsi à un meilleur transfert électronique à l'interface TiO<sub>2</sub>/HTM [198]. L'étude en dispositifs menée à Limoges a ainsi permis de montrer qu'il est possible, avec cette famille de composés, d'approcher les performances du spiro-OMeTAD, alors que les conditions expérimentales d'élaboration n'ont pas encore été optimisées. L'ensemble de ces études ont permis le dépôt d'un brevet au niveau de l'équipe de Tours, et le doctorant en charge de ces travaux est actuellement dans la phase de montage d'une *start-up* pour valoriser ces matériaux. Cette forte collaboration a aussi conduit à la



publication de plusieurs articles internationaux [197, 199-202], permettant d'identifier le consortium de façon notable au sein de la communauté.

<b>Encadrements.</b>	Supervision de thèses : Hussein Melhem (2008-2011) ; Jin Wang (2011-2014) Stage de M2 (2011) Amine Mahrady Participation active à l'encadrement de doctorants et post-doctorants : Noura Métri, LPPI, Cergy Pontoise Martial Degbia, PCM2E, Tours Hervé Muguerra, CEA-INAC/SPRAM, Grenoble
<b>Financements.</b>	Bourses de thèse Région Limousin, Contrat de thèse CEA Contrat C2R (Région Limousin/Université de Limoges) Projet CNRS PIE COLHYBRIDE (2010-2012) Support Région Limousin/FEDER ELIARE Projet CNRS PIE NOXOMIX (2013-2014)
<b>Collaborations.</b>	Nathalie Herlin-Boime, Yann Leconte, CEA/IRAMIS de Saclay F. Goubard, LPPI, Cergy-Pontoise A. Kassiba, LPEC (IMMM), Le Mans M. Makowska-Janusik, Jan Duglosz University, Czestochowa, Pologne Christophe Colbeau-Justin, LCP, Université Paris-Sud François Tran Van, Bruno Schmaltz, PCM2E, Université François Rabelais de Tours Thierry Toupance, Céline Olivier, ISM, Université de Bordeaux Renaud Demadrille, CEA-INAC/SPRAM, Grenoble Jörg Ackermann, CINaM, Marseille

#### d) Composants solides à base de composites $\text{TiO}_2$ / Nanostructures de carbone

Comme nous l'avons démontré dans les sections précédentes dédiées au développement de nouvelles électrodes poreuses à base d'oxydes de titane, la pyrolyse laser montre une forte modularité pour l'application photovoltaïque. Un contrôle fin des propriétés des nanomatériaux synthétisés est en effet possible, au travers des principaux paramètres expérimentaux (composition et débit du mélange précurseur, puissance du laser, taille de la zone de réaction, etc). Suite aux études prometteuses réalisées dans le cadre de la collaboration avec l'équipe de **Nathalie Hermin-Boime du CEA/IRAMIS de Saclay**, nous avons ainsi entrepris la synthèse de composites  $\text{TiO}_2$ /nanostructures de carbones originaux élaborés ***in situ* par pyrolyse laser en une seule étape.**

L'incorporation de nanotubes de carbone (NTC) au sein d'électrodes poreuses de  $\text{TiO}_2$  permet en effet généralement d'améliorer les propriétés de transport des charges tout en réduisant les cinétiques de recombinaison au sein des dispositifs sensibilisés réalisés [203-206] (Figure 45). Ces stratégies de dopage avec des NTC ont aussi d'ailleurs été exploitées dans le domaine du photovoltaïque organique, et en particulier au sein de l'équipe Optoélectronique Plastique de Limoges, pour la réalisation d'électrodes transparentes conductrices alternatives [207], ou pour l'amélioration des propriétés de transport de charges d'hétérojonctions volumiques polymère/fullerène [208, 209]. Ma contribution dans le domaine des propriétés de transport

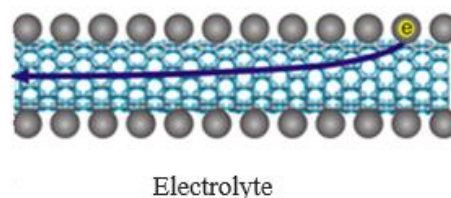


Figure 45 – Principe simplifié d'amélioration du transport de composites  $\text{TiO}_2$ /NTC

de charges de composites polymère/NTC [210], qui sera présentée dans la section suivante, a aussi conduit à développer ces nouvelles stratégies pour les dispositifs hybrides.

Fort de ces expériences, nous avons ainsi initié la synthèse de composites  $\text{TiO}_2$ /NTC par pyrolyse laser en une seule étape. Pour ce faire, dans un premier temps, des nanotubes de carbones multi-parois synthétisés dans l'équipe du CEA par CVD [211] – traités ou non, fonctionnalisés ou non – sont introduits directement dans le flux de précurseur de pyrolyse pour aboutir à la synthèse de matériaux hybrides  $\text{TiO}_2$ /Nanotubes en une étape. En comparant ces composites hybrides qualifiés de « *in situ* » avec des composites « *ex situ* » obtenus par simple mélange entre une poudre de  $\text{TiO}_2$  et des nanotubes, nous avons ainsi montré que le procédé *in situ* permet l'obtention d'un recouvrement des nanotubes par les particules de  $\text{TiO}_2$  très favorisé (Figure 46), conduisant à des interactions électroniques beaucoup plus marquées mises en évidence par spectroscopie de photoluminescence. Nous avons de plus montré par cartographie Raman (réalisée au sein d'XLIM) l'obtention d'une dispersion très homogène des nanotubes dans le cas *in situ* (Figure 47). Les images tirent profit d'un découplage important entre les contributions Raman des phases cristallisées du dioxyde de titane et celles associées aux phases carbonées.

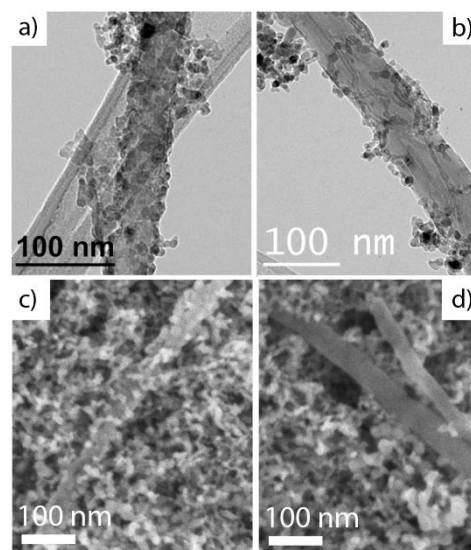
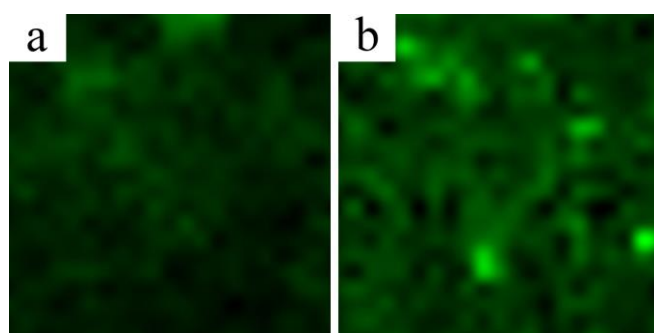


Figure 46 – Images MET de composites  $\text{TiO}_2$ /NTC (a) *in situ* et (b) *ex situ*. En (c) et (d) : images par MEB des mêmes composites mis sous la forme d'électrodes poreuses.



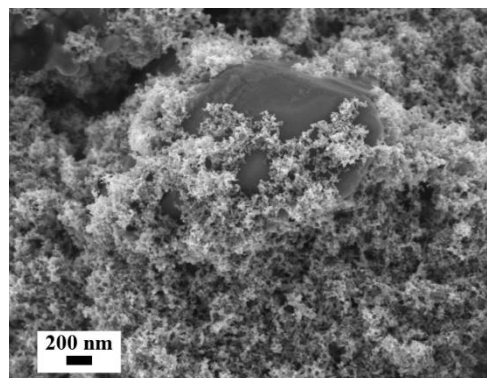
	Voc [V]	Jcc [mA.cm <sup>-2</sup> ]	FF	η [%]
Référence $\text{TiO}_2$	0.78	5.86	71	3.2
$\text{TiO}_2$ /MWCNT <i>ex situ</i>	0.76	6.41	67	3.3
$\text{TiO}_2$ /MWCNT <i>in situ</i>	0.75	7.57	69	3.9

Figure 47 – Cartographies Raman des nanopoudres composites  $\text{TiO}_2$ /NTC (a) *ex situ* (concentration en NTC de 0.1% en masse) et (b) *in situ* (concentration en NTC de 0.03% en masse) sur une surface de  $40 \times 40 \mu\text{m}$ . Le contraste est associé à l'amplitude de la bande de désordre (bande D) associée aux nanotubes. A droite sont présentés les paramètres photovoltaïques déduits sous illumination standard des cellules ssDSSCs réalisées à partir d'électrodes poreuses composites.

L'existence de transferts d'électrons efficaces du  $\text{TiO}_2$  vers les nanotubes a conduit à l'obtention de performances en cellules ssDSSC largement améliorées de près de 30% par rapport à un échantillon référence (Figure 47). Cette amélioration notable est associée à la présence des nanotubes qui permettent un drainage efficace des charges, en limitant les recombinaisons de charges évaluées par mesures de photo-tensions résolues en temps au laboratoire. Les premiers tests ont été réalisés avec des colorants commerciaux (ici le D102), mais ils sont susceptibles d'être transposés à des matériaux plus performants (colorant Y123

par exemple), ou à des matériaux pérovskites (voir chapitre suivant de ce manuscrit). Ces résultats, très intéressants par rapport à la littérature, font l'objet d'un brevet commun entre le CEA et XLIM déposé en 2014 [212], et d'un article publié en 2015 [213].

Plus récemment (Juillet 2014), nous avons initié l'étude de composites  $\text{TiO}_2$ /graphène synthétisés par pyrolyse laser en une seule étape (stage ingénieur Mr Wilsy Truong, ENSICAN). La présence de graphène au sein des nanopoudres et des couches poreuses a ainsi pu être démontrée. Les premières cellules solaires sensibilisées solides montrent des rendements prometteurs (2%), qui devront être optimisés et reproduits dans les prochains mois. L'utilisation du graphène comme matériau dopant sera notamment abordée dans la partie projet de ce manuscrit.



*Figure 48 - Image MEB d'un composite hybride  $\text{TiO}_2$ /graphène synthétisé en 1 seule étape par pyrolyse laser.*

<b>Encadrements.</b>	Supervision de thèses : Jin Wang (2011-2014) Participation à l'encadrement de stages : Yaochen Lin (2013), stage M2 CEA de Saclay Wisly Truong (2014), stage ingénieur CEA de Saclay
<b>Financements.</b>	Contrat de thèse CEA Projet CNRS PIE NOXOMIX (2013-2014)
<b>Collaborations.</b>	Nathalie Herlin-Boime, Yann Leconte, CEA/IRAMIS de Saclay

## II.4. Composites polymères / nano-objets pour le photovoltaïque et l'optoélectronique

Une seconde partie significative de mon activité de recherche s'est orientée vers l'optimisation de cellules solaires organiques à hétérojonctions en volume, ainsi que vers le développement de composites polymères conjugués / nanotubes de carbone présentant des propriétés de transport améliorées. Cette section synthétise brièvement les principaux accomplissements dans ces domaines.

### II.4.a) Optimisation de cellules solaires organiques P3HT:PCBM

A l'époque de mon recrutement à Limoges (en 2007), la couche active modèle des cellules solaires organiques était composé d'un mélange intime réalisé entre le polymère conjugué donneur d'électrons poly-(3-hexylthiophène) (P3HT) et le dérivé de fullerène soluble [6,6]-phényl-C61-butanoate de méthyle (PCBM). De nombreuses études avaient déjà mis en évidence l'influence des post-traitements (recuit thermique, recuit de type « solvant annealing », etc) sur la séparation de phase et les conditions optimales de cristallinité des constituants pour une génération optimale de courant [214-217]. L'une des problématiques de l'époque concernait la difficulté d'établir un procédé universel d'optimisation des mélanges polymère/fullerène conduisant aux performances optimales, en s'affranchissant des difficultés principalement liées à la reproductibilité des propriétés physico-chimiques des lots du polymère P3HT [218-221]. En effet, une production à grande échelle de la technologie des cellules solaires polymères est conditionnée par la production en grandes quantités des briques de base. Dans ce contexte, les polymères conjugués constituent toujours un défi crucial compte-tenu des distributions larges de propriétés (poids moléculaire, régiorégularité, polydispersité) observées entre différents lots. Ce constat reste aujourd'hui valide dans le domaine des polymères à faible bande interdite ayant supplanté le P3HT au sein des couches actives [222-224] (on note néanmoins que le système P3HT:PCBM reste encore largement étudié au niveau international en 2014 concernant ces aspects [225, 226]).

#### a) Contribution à l'étude de l'influence des propriétés physico-chimiques du polymère P3HT sur l'optimisation des hétérojonctions P3HT:PCBM

Dans ce contexte, j'ai dans un premier temps pu contribuer à une étude s'inscrivant dans le projet **ANR VISTASOLAR** (Stratégie pour améliorer la stabilité des cellules solaires organiques incluses dans du double vitrage), coordonné par mon équipe d'accueil de Limoges (**Bernard Ratier**), en partenariat avec le **LPMM de Clermond-Ferrand** (maintenant l'**ICCF**, **Agnès Rivaton**) et l'**IMN de Nantes (T.-P. Nguyen)**. J'ai plus particulièrement participé à l'encadrement de deux doctorants : Ghislain Boloma (co-directeur de thèse, bourse Régionale) et Chahal Djazia (co-directeur de thèse français, bourse PROFA sur 18 mois).

Les tâches principales ont visé la comparaison systématique de quatre polymères P3HT provenant de deux fournisseurs différents (Rieke Metals Inc., USA et Plextronics, USA) et présentant des caractéristiques physico-chimiques sensiblement différentes (voir Tableau 2).

	AL01	AL02	BA01	BA02
Fournisseur	Sigma-Aldrich/Plextronics		Riecke Metals/BASF	
Pureté	99,995%	99,995%	Very low residual metal content	Very low residual metal content
Mw	106±1k 36±1k	90±3k	49±2k	26±1k
Polydispersité	-	1.5	1.6	1.5
Régiorégularité	96%	98%	93%	98%
Mobilité (FET)			0,1 cm <sup>2</sup> /V.s	0,3 cm <sup>2</sup> /V.s

Tableau 2 – Propriétés physico-chimiques des P3HT

L'étude a cherché à déterminer l'influence de ces paramètres sur les conditions de réalisation des cellules pour l'obtention des performances optimales. Les dispositifs élaborés ont utilisé une architecture conventionnelle en polarisation directe de type ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al. Après avoir optimisé les conditions de dépôts et de traitement thermique de la couche de PEDOT:PSS, une première série de mesures a cherché à évaluer l'influence du poids moléculaire du P3HT utilisé sur la concentration en phase liquide des mélanges avant dépôt permettant les meilleures performances des cellules. Puis, une seconde campagne de mesures a visé à observer l'influence de la température et la durée du traitement thermique réalisé après le dépôt de la cathode (Figure 49).

Nous avons ainsi pu observer que bien que la cinétique des modifications structurales engendrées par le recuit puisse varier en fonction des polymères, une température de 150°C permet d'aboutir aux meilleures performances pour les quatre polymères étudiés. La valeur maximale de rendement dépend elle du polymère utilisé, au travers des différences de régiorégularité, de poids moléculaire, etc. Les polymères à forte régiorégularité présentent ainsi les meilleures performances, en raison de propriétés de transport de charges améliorées par la meilleure organisation des domaines cristallins ( $\pi$ -stacking), effet bien connu dans la littérature. Ces caractéristiques ont été corrélées aux propriétés structurales et optiques des films, qui mettent en évidence une meilleure cristallinité des polymères régioréguliers. Cependant, d'autres paramètres influencent fortement le rendement, en particulier le poids moléculaire du polymère. Le système à base de BA01 (49 k MW) apparait de ce fait plus efficace que le système à base d'AL02 (90k MW), une perte d'organisation des bouts de chaînes, dans le cas de chaînes longues, pouvant être responsable d'une densité de pièges plus importante, et d'un transport moins efficace.

Nous avons de plus constaté que les polymères de faible poids moléculaire atteignent plus rapidement l'optimum de performance que les hauts poids moléculaires. Pour ces derniers, un temps plus long pour le recuit d'environ 30 min est nécessaire à la réorganisation du mélange (diffusion du PCBM, cristallisation du P3HT et du PCBM) afin d'aboutir à la morphologie locale adaptée à la séparation et au transport des charges. Néanmoins, des conditions de recuit adaptées aux propriétés physico-chimiques du polymère choisi permettent d'obtenir des performances optimales.

Ces résultats ont ainsi permis de démontrer que l'obtention de performances optimales est possible pour une grande variété de P3HT, à partir du moment où les conditions d'élaboration des cellules sont adaptées pour permettre à la couche active une réorganisation locale optimale. Ce résultat, largement corroboré par la littérature, s'est avéré particulièrement intéressant pour toute application optoélectronique de polymères conjugués sur de grandes surfaces à l'échelle industrielle, et plus spécifiquement pour le photovoltaïque.

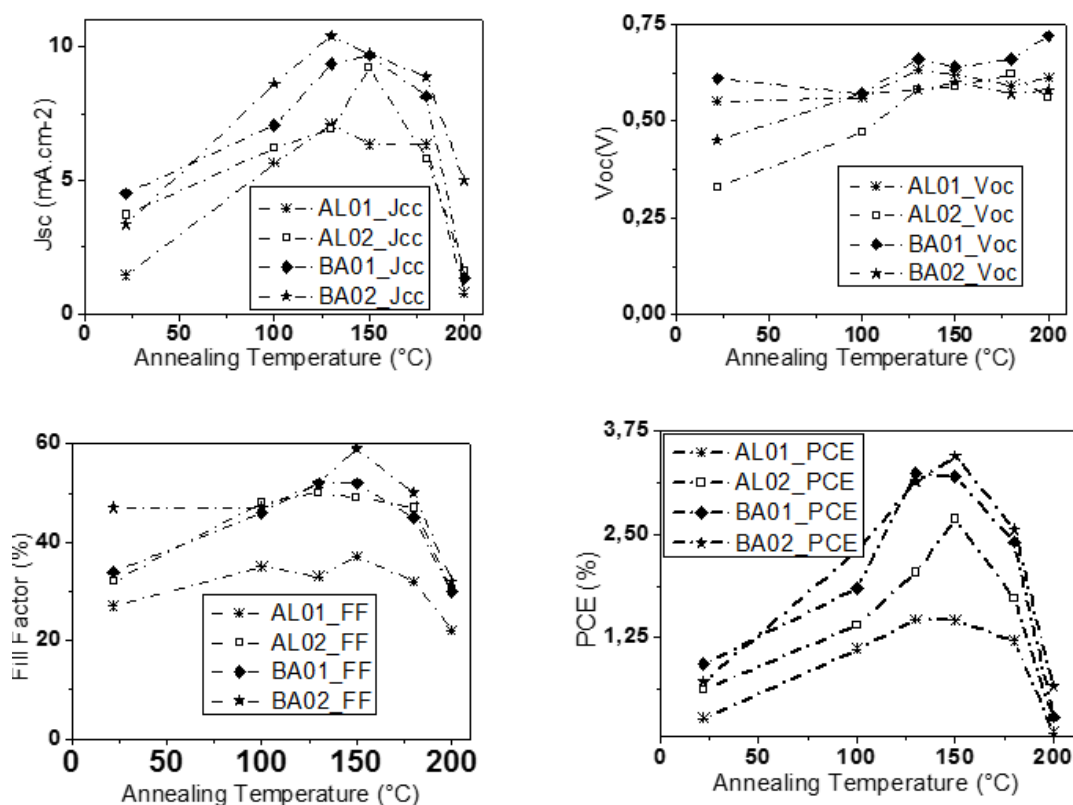


Figure 49 - Evolution des paramètres photovoltaïques en fonction de la température du recuit thermique (sous atmosphère inerte) pour les cellules réalisées à partir des quatre P3HT étudiés. La durée de recuit est dans ce cas fixée à 10 min. La concentration en polymère en phase liquide est fixée à 40 mg/ml (rapport massique P3HT:PCBM = 1:0,8) et la couche active présente une épaisseur de 120 nm.

#### b) Optimisation des mélanges P3HT:PCBM et caractérisation des propriétés électriques et morphologiques à l'échelle nanométrique

Un second travail, mené dans le cadre de la thèse de Ghislain Boloma que j'ai codirigée, a visé l'étude locale systématique des propriétés morphologiques et électriques des hétérojonctions volumiques P3HT:PCBM. Ce projet s'est inscrit dans le cadre d'un financement du **programme interdisciplinaire Energie du CNRS (projet CELASOL)**, incluant le laboratoire **SPCTS de Limoges (Fabrice Rossignol)** comme partenaire, ainsi que le **CEA-INAC/SPRAM de Grenoble (Renaud Demadrille)**.

La problématique de caractérisation « locale » des hétérojonctions volumiques organiques s'avère cruciale pour une meilleure compréhension et un meilleur contrôle des phénomènes impliqués. En particulier, une séparation de charges efficace nécessite la « bonne » morphologie permettant dans l'idéal la dissociation de tous les excitons photo-générés et le transport de tous les porteurs libres au sein de la couche active vers les électrodes. Afin d'atteindre ces objectifs de compréhension, la communauté internationale s'est rapidement tournée vers les techniques de caractérisation en champ proche telles que la microscopie à force atomique (AFM), et ses différents modes de mesures électriques dérivés. Notamment, l'utilisation du mode de détection de courant ou *current sensing* (mode CAFM) a rapidement permis la corrélation des propriétés électriques locales à la nano-morphologie des mélanges polymère/fullerène [227, 228]. La possibilité de jouer sur la polarisation de l'ensemble



substrat conducteur/couche active/pointe permet dans ce contexte d'importantes variations concernant la nature des informations collectées [229]. En 2008, la caractérisation par CAFM de couches actives organiques sous illumination (mode AFPM *atomic force photovoltaic microscopy* ou PCAFM pour *photo-conductive AFM*) a ensuite ouvert la voie à une compréhension plus fine des phénomènes impliqués [230]. De cette façon, des corrélations entre les performances des cellules et la nano-morphologie des couches actives ont été mises en évidence [231], notamment au travers de l'observation de l'influence du recuit sur la séparation de phase [232-235]. Néanmoins, plusieurs études notent aussi à l'époque dans certains cas le manque de corrélation entre morphologie et propriétés électriques locales, et la difficulté à interpréter les cartographies [236, 237].

Dans ce contexte, nous avons cherché à implémenter une caractérisation par CAFM sous illumination afin de corréler les propriétés physiques des mélanges observées à l'échelle locale avec les performances des dispositifs. Le principe du système est représenté à la Figure 50.

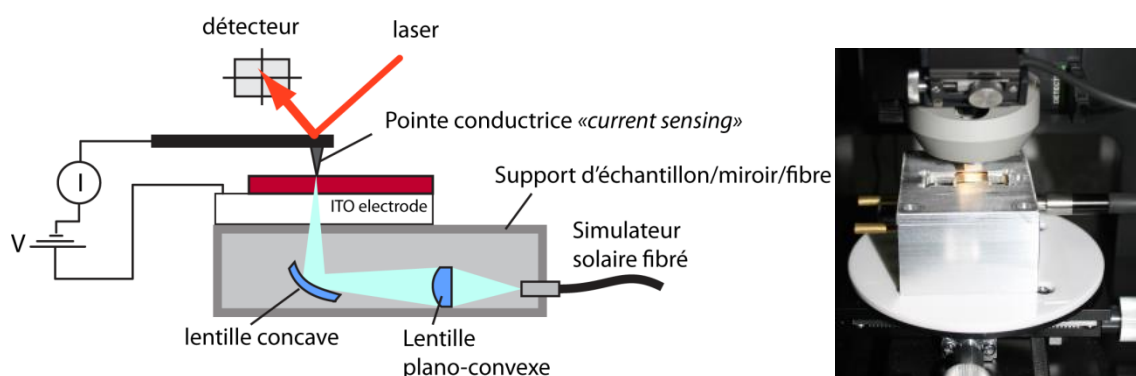


Figure 50 – Schéma de principe du montage CAFMP implémenté à Limoges (SPCTS – XLIM, projet CELASOL)

Nous avons dans un premier temps implémenté le mode de détection en courant sur l'un des équipements AFM (Pico LE, scanner 10  $\mu\text{m}$ ) de notre partenaire (**SPCTS, Fabrice Rossignol**) et réalisé les premières cartographies CAFM sur des mélanges P3HT:PCBM. Un grand nombre de paramètres (nature des points, force d'appui, boucle de rétroaction) ont ainsi été optimisés pour aboutir à la mesure simultanée des topologies et des courants (exemple à la Figure 51).

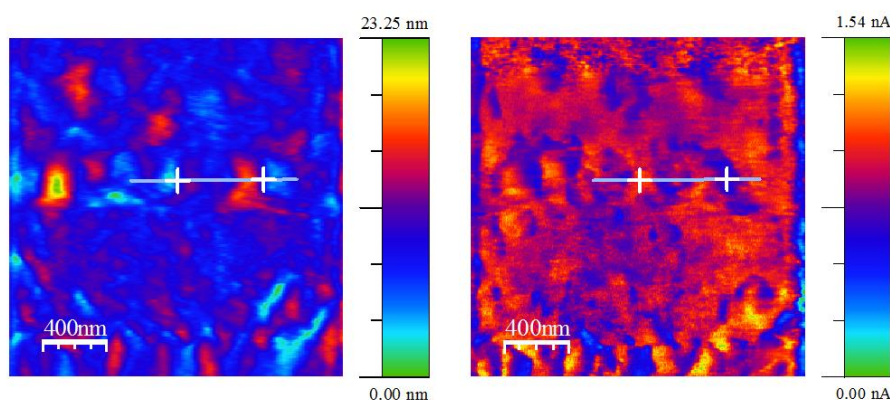


Figure 51 – Topographie (à gauche) et cartographie de courant (à droite) d'une structure ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM (polarisation de la pointe = +2V)

Afin d'affiner les interprétations, nous avons ensuite mené une étude sur quatre **systèmes modèles « bicouches »**, permettant en particulier d'étudier de façon fine la structuration verticale des mélanges, en discriminant plus simplement les contributions dues à chaque constituant. Le caractère peu filmogène du PCBM seul a conduit dans ce cas à utiliser des dépôts de  $C_{60}$  élaborés par évaporation thermique sous vide. La Figure 52 présente par exemple les images de topographie, déflexion et courant d'un échantillon bicouche ITO/PEDOT:PSS/P3HT/ $C_{60}$ . Avec un revêtement de type platine-iridium, et compte-tenu des polarisations utilisées, la pointe injecte principalement des trous. Le courant mesuré reflète donc les zones où l'injection et le transport des trous dans l'échantillon (jusqu'au substrat d'ITO) est favorable. Le système bicouche P3HT/ $C_{60}$  montre la présence de zones ponctuelles très peu conductrices, réparties de façon homogène à la surface. Ces zones sont compatibles avec la présence d'agrégats de  $C_{60}$  sur la couche de P3HT, qui limitent par leur présence le niveau du courant de trous pouvant circuler entre le substrat d'ITO et la pointe.

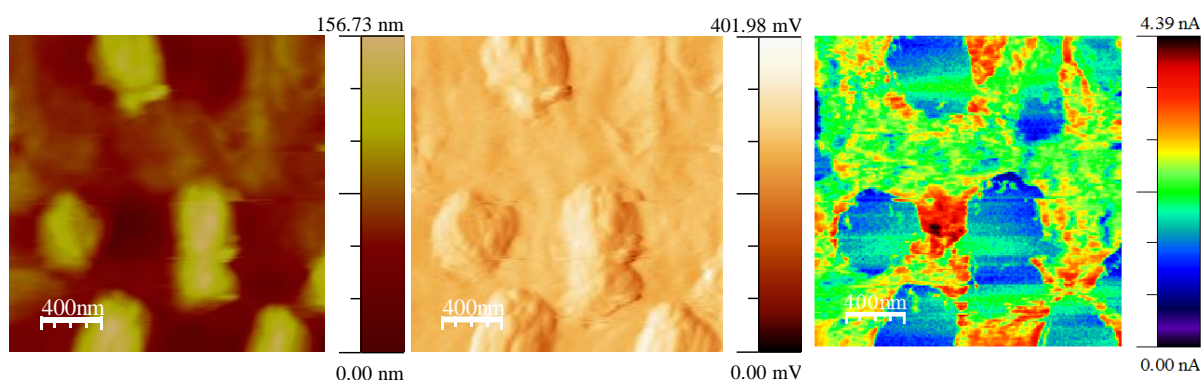


Figure 52 – Images de topographie (à gauche), de déflexion du levier (au centre), et de courant (à droite) d'un système modèle ITO/PEDOT:PSS/P3HT/ $C_{60}$  (polarisation de la pointe +3V, mesure effectuée dans le noir)

Les zones inter-grains, quant à elles, génèrent un courant de trous important associé à la présence du P3HT et du PEDOT:PSS. Ces observations peuvent être mises en relation directe avec la littérature sur l'alignement des niveaux d'énergie et la morphologie aux interfaces entre des semi-conducteurs organiques polymères et moléculaires [238]. Ces travaux nous ont alors permis de confirmer l'influence du recuit sur la morphologie et les propriétés électriques des couches actives mélanges. Notamment, nous avons clairement observé le grossissement des grains de fullerène avec la température de recuit (associés aux zones les moins conductrices sur les cartographies de courant), suivi de leur diffusion partielle au sein du polymère.

Dans un second temps, nous avons finalement réalisé les premières cartographies en mode CAFMP, en illuminant le dispositif sous pointe AFM à l'aide d'un simulateur solaire fibré. Les observations réalisées sur des systèmes mélanges (Figure 53) ont montré une corrélation entre nano-morphologie et propriétés électriques locales, avec notamment la réduction notable des zones peu conductrices pouvant être corrélée à la photoconductivité de la couche témoignant du transport de porteurs positifs supplémentaires générés suite à la dissociation des excitons formés au sein du P3HT [239].

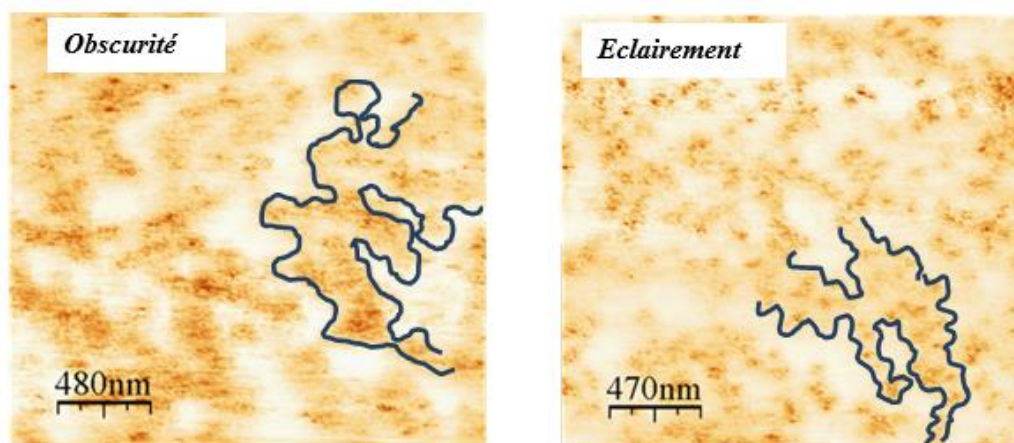


Figure 53 – Cartographies de photo-courants obtenues dans le noir et sous éclairement solaire simulé sur une couche active P3HT:PCBM présentant un rapport massique de 1:1.2 (tension de polarisation de -2V).

Bien qu'encore préliminaires en raison de la nécessité d'approfondir les paramètres expérimentaux d'acquisition des images (optimisation des pointes, utilisation d'un système d'acquisition de type *résiscope*), ces aspects liés à la caractérisation locale des hétérojonctions volumiques ont fait l'objet d'une valorisation sous la forme d'un chapitre d'ouvrage collectif publié en 2012 [240].

### c) Nouveaux designs encapsulants pour la stabilité des dispositifs

Une troisième contribution à l'étude des systèmes polymère/fullerène a été dédiée plus récemment au développement de géométries d'électrodes encapsulantes, dans le but d'augmenter la stabilité des dispositifs (seconde phase du travail de thèse de Mme Chalal Djazia). La stabilité photochimique des mélanges P3HT:PCBM a été largement étudiée dans la littérature depuis le milieu des années 2000 [241-249], aussi bien en configuration directe qu'inverse, néanmoins, les contributions visant à augmenter la durée de vie des dispositifs à l'aide de stratégies liées à la géométrie des cellules restent réduites.

Dans ce contexte, l'équipe de Limoges a proposé plusieurs stratégies visant à augmenter la durée de vie des dispositifs par un travail sur l'électrode métallique généralement déposée en dernier sur le dispositif :

- En utilisant une cathode métallique déposée à l'aide de la technologie IBAD (*ion beam assisted deposition*) qui permet de densifier le dépôt et d'améliorer les propriétés électriques de l'électrode, conduisant à une augmentation importante des performances et de la stabilité des dispositifs (stratégie employée notamment sur des diodes électroluminescentes organiques) [250].
- En développant des géométries d'électrodes (cathode et anode) limitant les densités de courant mises en jeu, afin de réduire la dissipation électrique des dispositifs et le vieillissement ainsi engendré, tout en permettant une mise en module plus aisée [251].
- En utilisant une cathode protectrice permettant de limiter la diffusion de l'oxygène et de l'humidité dans la couche active, réduisant ainsi sa dégradation.

Cette dernière stratégie a en particulier montré de très bons résultats dans le domaine des hétérojonctions volumiques organiques avec notamment une augmentation d'un ordre de grandeur de la durée de vie à l'air libre des cellules en fonctionnement (brevet déposé par XLIM, [252]). C'est donc cet aspect que nous avons cherché à illustrer à l'aide de cellules solaires références à base de P3HT:PCBM, utilisant une structure inverse (empilement

ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag). Les dispositifs utilisant une électrode encapsulante ont été comparés à des dispositifs conventionnels où l'électrode métallique est entièrement incluse à l'intérieur de la couche active déposée, laissant plusieurs interfaces en contact direct avec l'air ambiant (voir schéma de principe à la Figure 54).

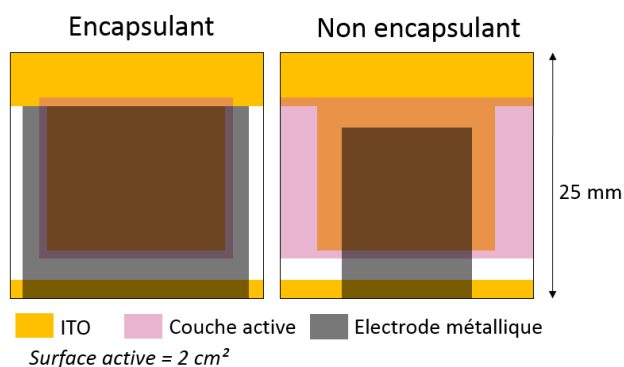


Figure 54 – Structure des dispositifs avec électrode métallique encapsulante (à gauche) comparée à celle de cellules conventionnelles (à droite).

Une étude systématique des paramètres photovoltaïques a ensuite été menée en fonction de la durée d'illumination à l'air, ainsi qu'une caractérisation par la technique LBIC (*light beam induced current*), nouvellement implémentée au laboratoire (Thèse Richard Garuz, 2012-2015, projet IMCELPHOTOR Région/OSEO). La méthode LBIC permet la mesure des cartographies de courants ou de tensions (LBIV dans ce cas) photo-générés d'une cellule solaire à l'échelle du micromètre, et permet ainsi de révéler la distribution spatiale de la réponse photovoltaïque d'un composant [253, 254]. Dans le cas du vieillissement, l'objectif est alors d'observer les zones de photo-génération se dégradant le plus rapidement suite à l'illumination à l'air, et donc l'influence de la géométrie de l'électrode sur cette dégradation.

La Figure 55 montre l'évolution du rendement photovoltaïque de cellules P3HT:PCBM réalisées pour cette étude, sous une illumination solaire standard ( $100\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) à l'air, ainsi que les cartographies LBIV des dispositifs avant et après la caractérisation à l'air.

De façon très nette, la géométrie encapsulante permet d'augmenter la stabilité du dispositif à l'air en condition d'illumination, avec notamment une perte de seulement 23% de rendement de conversion. Cette valeur est à comparer à la perte de plus de 95% des performances de la cellule référence au bout de 2h seulement. Les cartographies de LBIV indiquent aussi clairement de fortes inhomogénéités dans la dégradation de la surface active de la cellule de référence, avec en particulier une réduction rapide de réponse près des coins et des bords de la surface. Au contraire, la réponse en tension de la cellule utilisant une électrode encapsulante reste homogène sur toute la zone active après vieillissement, illustrant l'effet barrière d'un recouvrement total de l'électrode supérieure vis-à-vis de l'oxygène et de l'humidité. Ces résultats sont actuellement en cours de publication.



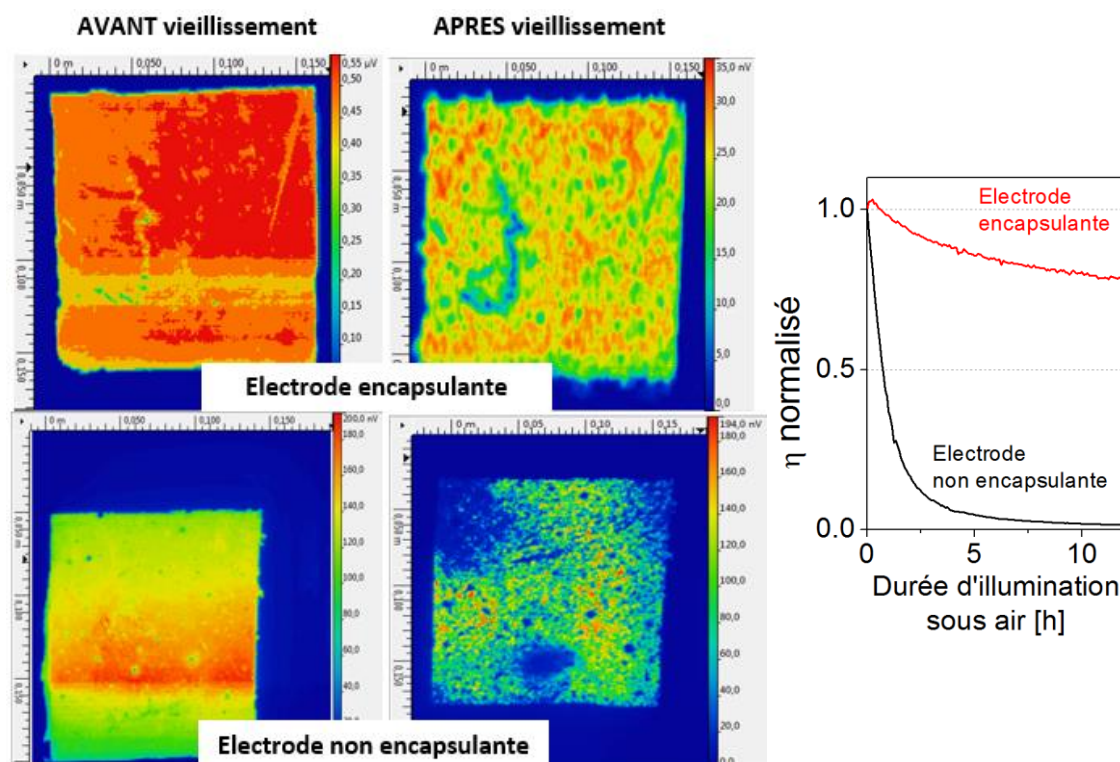


Figure 55 – A gauche : cartographies LBIV de cellules solaires P3HT:PCBM utilisant une électrode encapsulante (en haut) et non encapsulante (en bas), avant et après vieillissement sous simulateur solaire à l'air pendant 14h. A droite : évolution du rendement de conversion de puissance des cellules au cours du vieillissement.

- Encadrements.** Co-directions de thèses :  
Ghislain Boloma (2009-2013) ; Djazia Chalal (18 mois sur 2011-2013)
- Financements.** Contrat Renforcé Recherche – Région Limousin  
Financements de thèse Région Limousin  
Programme PROFA (collaboration France-Algérie)  
Projet ANR VISTASOLAR (Habisol 2008)  
Projet CELASOL (PIE CNRS)
- Collaborations.** Université de Sétif, Algérie  
SPCTS, Limoges (Fabrice Rossignol)  
ICCF Clermont-Ferrand (Agnès Rivaton)  
IMN Nantes (Thien-Phap Nguyen)  
CEA-INAC/SPRAM Grenoble (Renaud Demadrille)

## II.4.b) Composites P3HT/NTC à propriétés de transport améliorées

Finalement, une dernière de mes contributions concerne l'étude de composites polymères conjugués/nanotubes de carbone (NTC), pour des applications plus générales en optoélectronique. En particulier, nous nous sommes intéressés à la possibilité de contrôler de façon fine les propriétés de transport électrique de couches minces de P3HT en incorporant de façon raisonnée des nanotubes de carbones. Ces derniers constituent aujourd'hui les briques de base de nombreux dispositifs tels que des mémoires [255], des transistors à effets de champs [256], ou des interconnexions [257]. En raison de propriétés électroniques et électriques originales, les NTC ont été rapidement utilisés comme dopants de matrices

polymères variées, comme nous l'avons vu précédemment, incluant donc des polymères semi-conducteurs [209, 258]. Conséquemment, des dispositifs hybrides composites ont été rapidement démontrés, ceci pour les principaux composants de l'optoélectronique, incluant cellules solaires (notamment réalisées au sein de l'équipe de Limoges [208]) [259-262], transistors à effets de champs [263, 264], ou diodes électroluminescentes [265]. Dans le domaine du photovoltaïque, certaines études récentes continuent de démontrer les fortes potentialités de l'approche composite, notamment pour les systèmes à base de polymères à faible bande interdite [266]. On note aussi que des nanocomposites polymère/NTC ont été utilisés comme couches d'extraction de trous dans des dispositifs à pérovskites [267], illustrant l'intérêt de l'approche.

Plusieurs études ont alors cherché à étudier le rôle des NTC sur les propriétés de transport des charges [268-275]. Principalement, la percolation du réseau de NTC au sein de la matrice polymère conduit à de fortes améliorations des mobilités de charges. L'influence des jonctions électroniques avec les substrats et/ou les couches d'interface est aussi à considérer.

Dans ce contexte, l'alignement des nanotubes dans la matrice polymère est une stratégie supplémentaire permettant de favoriser le transport dans une direction privilégiée du composite. Plusieurs études avaient montré à l'époque la possibilité d'obtenir des composites orientés à l'aide de procédures plus ou moins complexes appliquées avant, pendant, ou après le dépôt du matériau sous forme de film mince. On peut citer par exemple l'utilisation de procédures d'étirement mécaniques [276], de dépôts par *electrospinning* [277], ou d'applications de champs électriques externes [278]. Dans ce contexte, nous avons proposé le développement et l'étude de nanocomposites P3HT:CNT planaires, élaborés de façon souples en solution en conditions ambiantes, ainsi que l'utilisation d'une procédure d'alignement sous champ électrique externe appliquée lors du dépôt du film. Ce travail a été mené dans le cadre de la thèse de Jaouad Marzouk (2008-2013) que j'ai co-encadrée, et du **projet TECHNANOCARB**, interne au laboratoire, que j'ai coordonné en 2008, en partenariat avec **l'équipe MINT du département MINACOM d'XLIM (Arnaud Pothier)**.

Pour ce faire, nous avons proposé une structure d'électrodes inter-digitées planaires en or adaptées aux observations morphologiques et aux caractérisations électriques (voir Figure 56). Ces structures ont été réalisées par photolithographie au sein de la salle blanche (plateforme PLATINOM d'XLIM) et ont incorporé une micro-cuve réalisée en résine pour contenir le dépôt de la solution composite réalisé à la micro-seringue (*drop-casting*). L'espace inter-électrodes a été fixé à 5  $\mu\text{m}$ . Nous avons dans un premier temps étudié le dépôt de NTC seuls (nanotubes commerciaux fonctionnalisés par l'octadecylamine, Carbon Solution Inc., USA) et optimisé les paramètres du champ électrique d'orientation des tubes entre les électrodes. Notamment, nous avons adopté un protocole de quantification de la qualité de l'orientation basé sur une mesure des distributions angulaires des NTC par rapport à la direction du champ électrique appliqué, à l'aide d'observations par

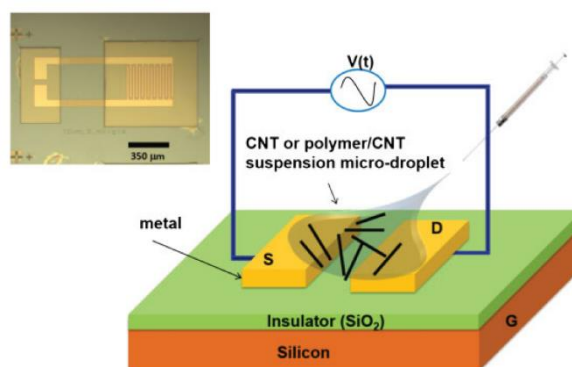


Figure 56 – Structure planaire d'électrodes inter-digitées pour le dépôt et l'alignement des composites P3HT:NTC. L'insert présente une image optique des structures réalisées.



MEB [210] (Figure 57). Cette méthodologie a permis de dégager les conditions optimales régissant l'orientation des tubes, qui répondent globalement aux interactions champ/dipôle décrites au travers de la force de diélectrophorèse [279]. Dans ce contexte, l'efficacité de l'alignement a montré une bonne corrélation avec les propriétés diélectrique du solvant utilisé pour le dépôt, conduisant à une relation directe avec les niveaux de courant mesuré entre les électrodes (Figure 58).

L'ensemble de ces résultats a permis de préciser les conditions optimales d'alignement (nature, fréquence, amplitude du champ électrique appliqué) et de poursuivre vers la transposition aux systèmes composites à base de P3HT. Dans ce cas, l'observation directe des NTC au sein du mélange reste délicate. Alors que des études par cartographie Raman ont été initiées en collaboration avec **Jean-Luc Duval de l'IMN de Nantes**, la présence des NTC a été principalement mise en évidence par AFM au laboratoire, au travers de leur alignement dans la matrice polymère [210]. La matrice de polymère seule ne présente pas d'alignement préférentiel suite à l'application du champ électrique.

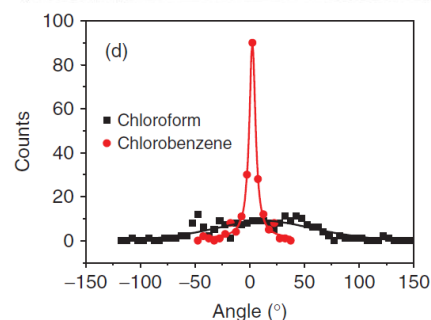
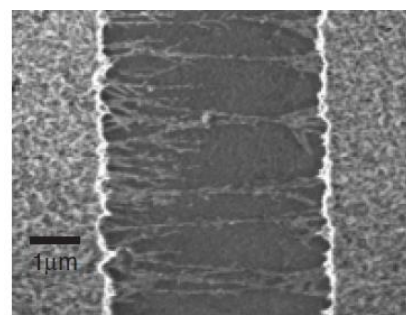


Figure 57 – Haut : image MEB d'un dépôt de NTC seuls entre deux électrodes d'or, en présence d'un champ électrique extérieur. Bas : distribution angulaire de l'alignement réalisé pour un dépôt dans le chloroforme ou le chlorobenzène.

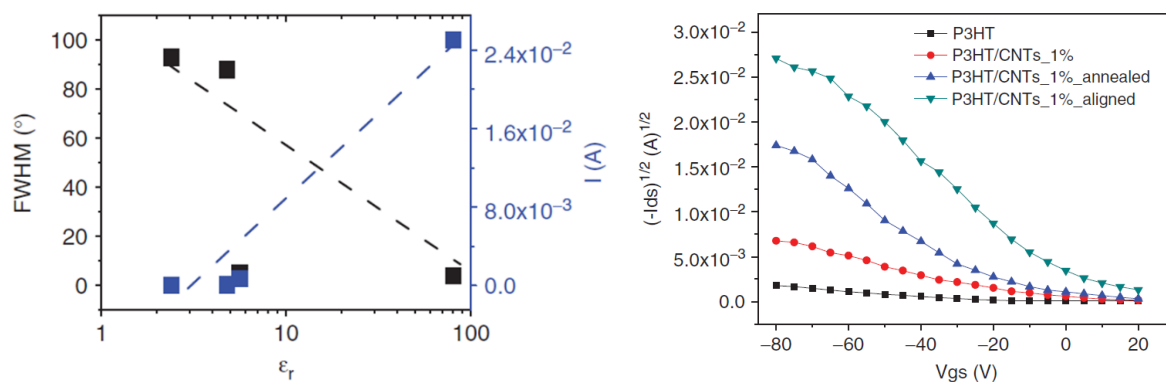


Figure 58- A gauche : largeur à mi-hauteur des distributions angulaires mesurées sur des dépôts de NTC seuls en fonction de la constante diélectrique du solvant utilisé. Le courant mesuré entre les électrodes, après dépôt, est aussi reporté. A droite : caractéristiques de transfert de transistors à effet de champ réalisés à partir de composites P3HT:NTC avec et sans alignement sous champ électrique.

Des éléments plus tangibles concernant la présence et l'orientation des NTC au sein du P3HT ont été obtenus au travers des propriétés électriques de transistors à effet de champ réalisés à partir des électrodes inter-digitées, en utilisant le substrat de silicium comme grille (Figure 58). En particulier, les mobilités de charges associées montrent une augmentation conséquente suite à l'incorporation de 1% en masse de nanotubes au sein de la matrice de P3HT seul (passage de  $5.10^{-4}$  à  $5.10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Un nouveau gain d'un ordre de grandeur est de plus obtenu avec l'utilisation du protocole d'alignement appliqué lors du dépôt du composite. L'obtention de mobilités de charges de  $5.10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , équivalentes à celles

obtenues avec les procédures conventionnelles de recuit thermiques généralement appliquées aux matériaux à base de P3HT, est un fait marquant de ce travail [210].

Des études plus poussées visant à caractériser les mécanismes de transport de charges au sein des composites ont aussi été initiées. L'objectif était alors de discriminer entre les différents processus impliqués en volume et/ou aux interfaces avec les électrodes, en modélisant les caractéristiques courant-tension des dispositifs planaires réalisés à partir de dépôts de NTC seuls ou mélangés au P3HT. Nous nous sommes appuyés dans ce travail sur la description théorique des processus physiques impliqués (mécanismes de volume et mécanismes d'injection aux interfaces), décrits notamment de façon rigoureuse dans l'ouvrage du Prof. A. Moliton cité à la référence [280].

Nos études ont dans un premier temps montré que les mécanismes de transport des échantillons à base de NTC seuls déposés entre les électrodes sont limités aux interfaces avec ces dernières par effet Schottky. L'influence de pièges est néanmoins mise en évidence pour les forts régimes de polarisation. La concentration en NTC dans l'espace inter-électrodes modifie fortement la conductivité des dispositifs, avec notamment l'apparition d'un seuil de percolation. L'application de la procédure d'alignement ne modifie pas de façon notable les mécanismes de transport observés, mais abaisse, de façon attendue, le seuil de percolation du système. Dans le cas des composites P3HT:NTC, les observations sont relativement similaires (voir Figure 59): les mécanismes de limitation du courant ne sont pas modifiés par rapport à la matrice de polymère seule ; l'orientation des NTC induit une augmentation sensible de la conductivité du mélange, ainsi qu'une réduction apparente de la largeur du canal de conduction [268]. Les charges sont ainsi plus facilement drainées d'une électrode à l'autre, traduisant l'augmentation de mobilité effective observée précédemment.

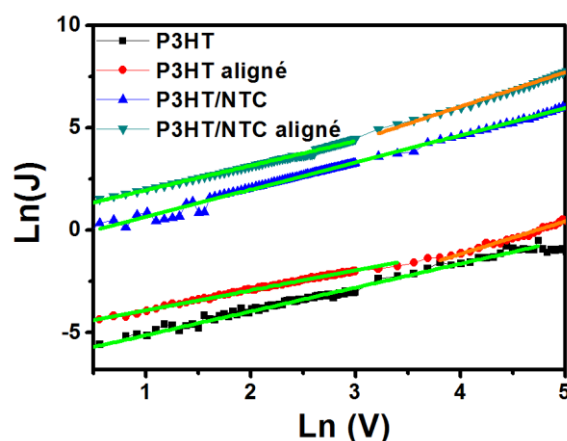


Figure 59 – Caractéristiques courant-tension de couches de P3HT et de composites P3HT:NTC en fonction de l'alignement. La représentation des logarithmes permet de discriminer les différents mécanismes de transport et d'injection impliqués.

**Encadrements.** Co-directions de thèses : Jaouad Marzouk (2009-2012)  
**Financements.** Contrat Renforcé Recherche – Région Limousin  
 Financements de thèse Région Limousin  
 Projet XLIM TECHNANOCARB

## **II.5. Contributions dans les domaines de la caractérisation optoélectronique avancée et des bonnes pratiques de mesures des rendements photovoltaïques**

En parallèle des différents développements précédents, je me suis rapidement intéressé à la mise en œuvre de techniques de caractérisation permettant de sonder les aspects cinétiques des transferts électroniques photo-induits au cœur des dispositifs photovoltaïques hybrides ou organiques. Depuis mon arrivée en 2007 à Limoges, j'ai ainsi principalement intégré au laboratoire deux techniques résolues temporellement, ces dernières ayant été exploitées dans le cadre de divers thématiques et partenariats. D'autre part, j'ai rapidement aussi été confronté à la problématique de caractérisation des performances photovoltaïques des dispositifs, pour laquelle j'ai fourni un investissement particulier au laboratoire, mais aussi dans la communauté nationale.

### **II.5.a) Banc de mesure de décroissances de photo-tensions et photo-courants en régime transitoire**

La mesure des décroissances des photo-tensions et photo-courants résolues en temps (ou *transient photo-voltage and photo-current decay measurements, TPV-TPC*) est une technique souple mais puissante permettant de sonder les cinétiques des charges au sein d'un dispositif photovoltaïque complet. En effet, la recombinaison et le transport des charges sont des processus en compétition dans une cellule photovoltaïque. L'un des atouts majeurs de ces techniques repose sur la possibilité de sonder le fonctionnement du dispositif sur une large gamme de conditions d'illumination et de polarisation, afin de révéler les caractéristiques intrinsèques de la couche active, principalement en termes de recombinaison de porteurs photo-générés et de transport de charges. Cette technique est particulièrement bien adaptée aux composants hybrides sensibilisés qui présentent généralement des cinétiques lentes ( $\mu\text{s}$  à  $\text{ms}$ ), facilement détectables à l'aide d'un matériel optique et électronique peu onéreux. La technique a été largement développée par Brian O'Regan [281], qui m'a le premier initié à ces aspects en 2006 à l'Imperial College de Londres (groupe de James Durrant), puis elle a été largement exploitée dans le domaine des cellules DSSC (liquides et solides) [282, 283], mais aussi des cellules hybrides et organiques à hétérojonctions en volume [284-287]. Une description très riche des paramètres pouvant être extraits par ces méthodes a été présentée très récemment dans un article de revue par l'équipe de Brian O'Regan [288].

La technique repose sur la mesure du signal électrique mesuré aux bornes d'une cellule solaire en conditions de fonctionnement (illumination et polarisation fixées), en réponse à un pulse lumineux additionnel incident sur la surface active. En fonction du point de fonctionnement choisi (circuit-ouvert, court-circuit, ou point intermédiaire), la décroissance du signal électrique transitoire mesuré renseigne sur la durée de vie des porteurs limitée par la recombinaison à l'interface de génération des charges, et/ou sur la cinétique d'extraction des porteurs aux électrodes, permettant ainsi de remonter à des durée de vie de porteurs et à des paramètres caractérisant le transport dans la couche active (longueur de diffusion, distributions de pièges, etc.).

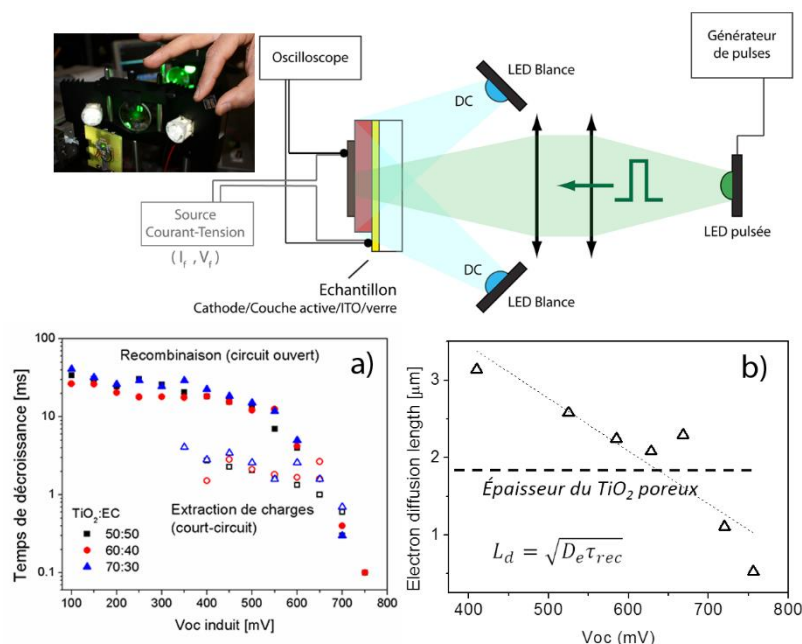


Figure 60 – Montage expérimental pour les mesures TPV-TPC. a) Exemple de caractérisations menées à Limoges sur des cellules ssDSSC solides à base de  $TiO_2$  et pour différentes formulations de colles de  $TiO_2$  (rapport  $TiO_2$ :ethylcellulose (EC)). b) Longueurs de diffusion des électrons déduite de la mesure.

Le montage expérimental (Figure 60) repose sur l'utilisation de LEDs inorganiques commerciales permettant à la fois l'illumination sous lumière blanche (jusqu'à environ  $100 \text{ mW.cm}^{-2}$ ) et l'illumination pulsée (contrôleur solide couplé à un générateur de pulses, temps de montée/descente  $<15\text{ns}$ ). Le signal transitoire est détecté à l'aide d'un oscilloscope numérique d'impédance d'entrée variable, interfacé sous Labview. Une source de courant-tension placée en parallèle de la cellule de test peut permettre de fixer le point de fonctionnement sur un point quelconque de la caractéristique courant-tension du composant. Les cinétiques sont estimées sur une gamme  $\mu s - ms$ , adaptée à la caractérisation des porteurs photo-générés dans les systèmes organiques et hybrides usuels. On note que le montage peut aussi permettre d'estimer les densités de porteurs photo-générés en fonction de l'illumination (techniques des *dark current transients* où d'extraction de charges).

Le montage m'a permis de caractériser les cinétiques de recombinaison des composants ssDSSC à base de  $ZnO$  [135, 152] et de  $TiO_2$  [164, 289], en permettant d'estimer par exemple les longueurs de diffusion d'électrons dans les électrodes poreuses en fonction des conditions de préparation (Figure 60a et b). Sous fortes intensités lumineuses (donc pour des valeurs de la tension  $V_{oc}$  induite sous éclairage constant importantes), la longueur de diffusion des porteurs devient inférieure à l'épaisseur de la couche active, illustrant un régime où les recombinaisons de charges deviennent prépondérantes.

Dans le domaine des cellules photovoltaïques organiques, la technique nous a permis de diagnostiquer l'influence de la morphologie de la couche active sur les durées effectives de vie des porteurs [290].

## II.5.b) Photoluminescence en régime continu et en régime transitoire

Plus récemment (Novembre 2013), j'ai conduit l'acquisition au laboratoire d'un spectromètre de photoluminescence fonctionnant en régime continu et temporel, dans le cadre du **projet Région EVASION**, dédié à la caractérisation de nouveaux matériaux inorganiques nanostructurés pour le photovoltaïque hybride (collaboration avec le **SPCTS, Nicolas Glandut / Jean-Christophe Orlanges, Limoges**).

La spectroscopie de photoluminescence (PL) en régime stationnaire ou transitoire est un outil puissant pour mettre en évidence les mécanismes de transferts de charges entre une molécule ou un matériau absorbant et son environnement. Cette technique est couramment employée dans le domaine des hétérojonctions en volume organiques pour contrôler la génération ou la recombinaison des charges aux interfaces donneur-accepteur [291, 292], mais aussi dans le domaine des composants hybrides de type DSSC par exemple [293, 294] ou HBJ [295].

J'ai ainsi été responsable de la définition du cahier des charges de l'équipement, et de son acquisition par une procédure d'appel d'offre. L'appareil, un spectromètre Edinburg Instruments FLS980, a été intégré à la plateforme PLATINOM/OPTOPLAST d'XLIM en novembre 2013. L'appareil présente une gamme de détection en continu de 200 à 870 nm, associé à une fenêtre temporelle large de 200ps – 1s exploitant notamment le mode de détection corrélée en temps à comptage de photons uniques (TCSPC). L'excitation pulsée pour les déclins courts est fournie par une diode laser picoseconde monochromatique verte à 509 nm, qui sera complétée à court terme par d'autres sources complémentaires. Les déclins longs sont détectables pour des excitations entre 200 et 800nm. Les premières études ont d'ores et déjà été menées sur deux systèmes hybrides pour le photovoltaïque, et illustrent l'apport intéressant de la technique pour la connaissance des interactions électroniques entre matériaux inorganiques et organiques.



### ▪ Interactions électroniques entre nanotubes de carbone et nanoparticules de TiO<sub>2</sub>

Dans le cadre du travail de Thèse de Jin Wang que j'ai co-encadré (CEA de Saclay), nous avons étudié les propriétés d'émission des composites TiO<sub>2</sub>/NTC. La mesure des propriétés de photoluminescence des particules de TiO<sub>2</sub>, excitées à 300 nm, a permis de révéler les interactions privilégiées se déroulant entre les particules synthétisées par pyrolyse laser en présence de nanotubes de carbone dans le mélange précurseur, en comparaison de mélanges directs nanoparticule/nanotubes effectués après synthèse (composites *ex-situ*). Une contribution à la photoluminescence des particules centrée autour de 2 eV, généralement associée à la recombinaison d'excitons piégés (*self-trapped excitons*) dans des états à la surface des particules [296, 297], met en évidence des transferts de charges du TiO<sub>2</sub> vers les nanotubes favorisés lorsque le composite est élaboré *in situ* durant le procédé de pyrolyse laser. Ces transferts ont un impact positif sur la durée de vie des porteurs, conduisant à des performances améliorées en cellules [213].

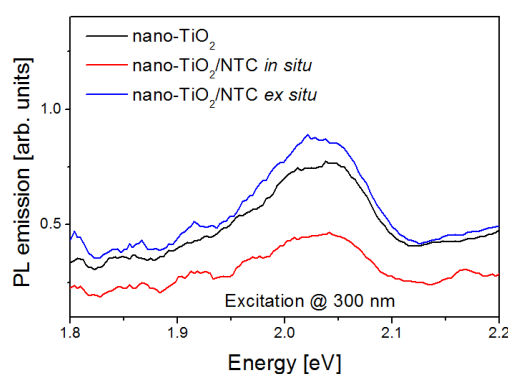


Figure 61 – Spectres de PL en régime statique de composites TiO<sub>2</sub>/NTC.



### ▪ Colorants « antennes » pour cellules DSSC – collaboration CEISAM (Nantes)

Un autre exemple est donné par la caractérisation PL en régime continu et temporel de systèmes hybrides basés sur des couches de  $\text{TiO}_2$  poreuses sensibilisées par un colorant bichromophorique (D5) en présence ou non d'un colorant antenne de type Bodipy (Bod-Im), tous deux synthétisés par l'équipe de **Fabrice Odobel au CEISAM de Nantes**. La molécule antenne possède une architecture permettant un auto-assemblage supramoléculaire avec le colorant, favorisant les transferts d'énergie ou de charges. Cette collaboration correspond à la transposition à XLIM des études menées à Nantes sur des cellules DSSC à électrolytes liquides aux composants à l'état solide. Le groupe de Nantes a en effet montré que des transferts de charges efficaces s'opèrent entre l'antenne (qui collecte principalement les photons verts) et le colorant D5 (qui lui absorbe principalement les photons rouges et bleus). Des transferts d'énergie résonants (FRET) permettent le transfert de l'excitation de l'antenne au colorant, celui-ci pouvant alors injecter une quantité plus importante de charges dans l'oxyde, conduisant à une densité de courant de court-circuit en cellule largement améliorée [298]. Pour cette étude, j'ai mené une campagne de mesures en régimes continu et temporel pour compléter les études menées à Nantes Figure 62.

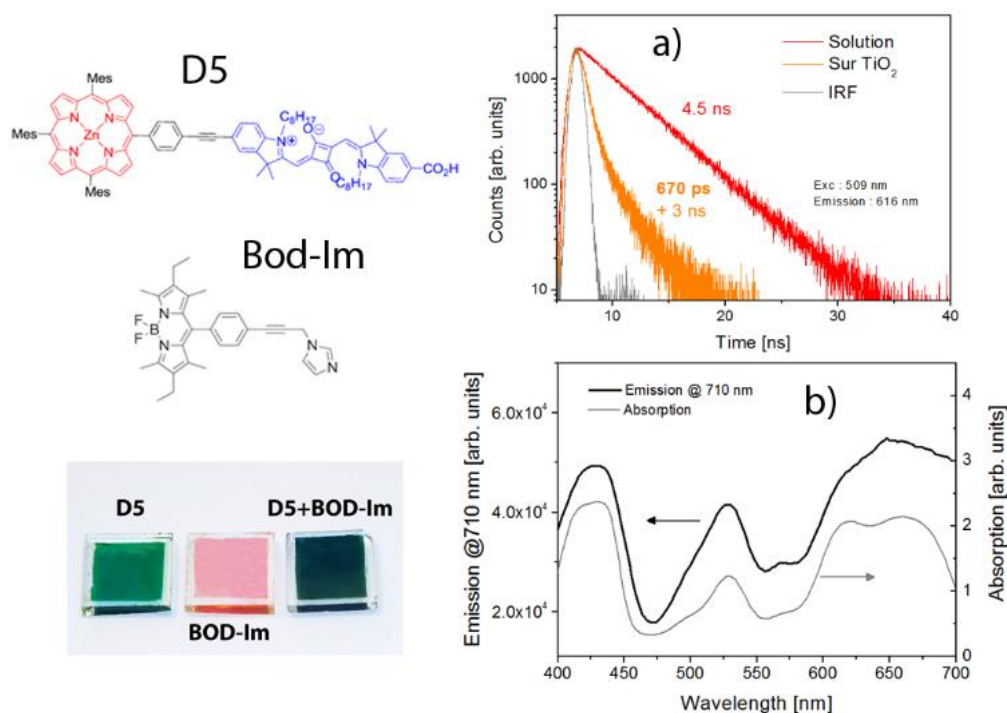


Figure 62 – Structures chimiques des colorants utilisées (dyade D5 et antenne Bodipy) et photographies de couches de  $\text{TiO}_2$  poreuses sensibilisées avec ces molécules. a) Décroissances de photoluminescence de l'antenne BOD-Im en solution dans l'acétonitrile et à la surface du  $\text{TiO}_2$  à l'état solide (excitation à 509 nm, émission détectée à 616 nm). b) Spectre d'excitation de photoluminescence effectué sur l'assemblage complet  $\text{TiO}_2/\text{D5}/\text{BOD-Im}$  à l'état solide comparé au spectre d'absorption (émission détectée à 710 nm, correspond à l'émission de l'unité squaraine du D5).

Cette campagne de mesure a permis de démontrer la possibilité pour l'antenne d'injecter directement des charges dans la couche de  $\text{TiO}_2$ . Cette injection n'est néanmoins pas quantitative et le photo-courant débité par une cellule basée sur l'antenne seule reste très modeste. D'autre part, nous vérifions effectivement que des transferts efficaces s'opèrent entre l'antenne et le colorant D5, conduisant à un gain d'un facteur 3 sur les performances des cellules solides réalisées au laboratoire. Ce travail est en cours de valorisation [299].



Les perspectives d'utilisation de la technique sont nombreuses. Nous prévoyons de l'utiliser dans le cadre du projet EVASION pour caractériser de nouveaux matériaux d'oxynitrures élaborés au SPCTS par ablation laser et leurs interactions avec des semi-conducteurs organiques variés. Nous prévoyons de plus de continuer les caractérisations des particules d'oxydes fournies par le CEA de Saclay, notamment pour mettre en évidence les propriétés optiques de matériaux à faible gap. Un autre aspect concerne la caractérisation des hétérojonctions en volume organiques. Un projet ANR visant le développement de nouveaux accepteurs moléculaires est en cours d'évaluation. Des mesures de PL seraient dans ce contexte un indicateur solide pour apprécier les ajustements des niveaux d'énergie entre donneur et accepteur. La PL en régime continu est également un outil puissant pour évaluer la qualité intrinsèque des polymères conjugués, tels que le P3HT [300]. Des mesures de PL résolues en temps seront également menées sur les systèmes à hétérojonctions en volume. Bien que les cinétiques de transfert de charge aient lieu à des constantes de temps ultra-rapides dans les hétérojonctions performantes, l'observation du déclin de luminescence de l'un ou des deux matériaux de l'hétérojonction dans des domaines de temps de 0.2 à 1  $\mu$ s peut donner une indication indirecte de l'efficacité du transfert de charge [301, 302]. Finalement, la technique pourra être largement exploitée pour réaliser des dispositifs émetteurs, tels que des diodes électroluminescentes organiques ou hybrides au laboratoire. Ce dernier point trouvera une résonance dans la partie projet de ce manuscrit.

### II.5.c) Bonnes pratiques de mesures des performances photovoltaïques

Dans un contexte énergétique tendu, la démonstration de solutions technologiques alternatives efficaces constitue un enjeu majeur. Dans le domaine du photovoltaïque, les filières émergentes (cellules organiques et hybrides) promettent de belles perspectives, avec notamment des rendements pour la première fois supérieurs à 20% démontrés en 2014 pour les filières pérovskites. Néanmoins, la compétition au niveau international s'accompagne parfois d'annonces de performances mal évaluées, en raison de protocoles de caractérisation inadaptés ou éloignés des standards. Plusieurs alertes ont depuis 2007 été émises par la communauté [303-305], illustrant la nécessité pour des annonces de performances cohérentes et comparables entre laboratoires pour que la transposition des technologies à l'échelle pré-industrielle ou industrielle ne soit pas ralentie. Dans ce contexte, je me suis rapidement intéressé aux problématiques de caractérisations des performances photovoltaïques en laboratoire, en me focalisant notamment sur la correction spectrale de l'irradiance des simulateurs solaires (Figure 63), mais aussi la métrologie associée, ainsi que sur l'utilisation de masques, ces derniers étant très problématiques à l'échelle du laboratoire, habitué des surface actives réduites. En m'inspirant des standards

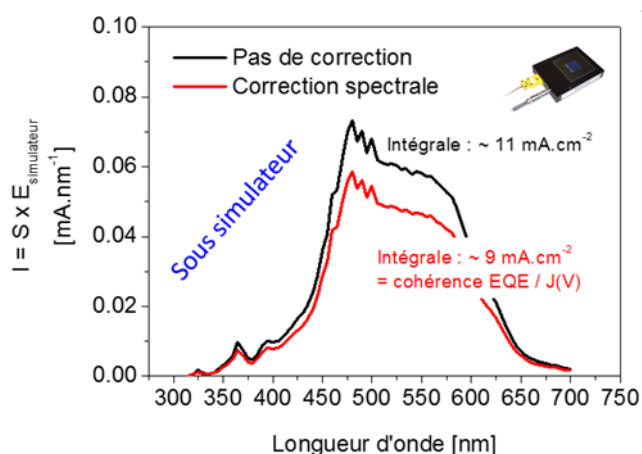


Figure 63 – Illustration de la correction spectrale sur la réponse d'une cellule ssDSSC sous simulateur calibré sans et avec correction. L'image en haut à droite correspond à une cellule de référence certifiée en silicium monocristallin.

(ASTM puis plus récemment IEC) et des protocoles parfois reportés dans la littérature [306, 307], j'ai ainsi développé une démarche systématique pour l'évaluation des facteurs de corrections spectraux à Limoges. De même, j'ai réalisé l'acquisition d'équipements de métrologie dédiés (cellules de référence certifiées pour la calibration des simulateurs et des bancs IPCE, spectro-radiomètre calibré pour la mesure d'irradiance) permettant depuis plusieurs années une estimation de confiance des performances de nos composants à Limoges.

Au-delà d'une simple démarche locale, mes efforts ont régulièrement permis de sensibiliser les jeunes chercheurs du domaine à ces problématiques, à l'occasion d'actions de formation nationales récurrentes organisées et réalisées au laboratoire (Formation des « **Technologies des Cellules Solaires Organiques et Hybrides** » en 2010 et 2013 à Limoges, avant une prochaine édition en 2015), et financées par le CNRS (MRCT puis MI), ou à l'occasion par exemple d'une session orale invitée que j'ai donnée récemment lors des **Journées Nationales du Photovoltaïque** (Dourdan, 2 Décembre 2014).

Plus récemment (septembre 2014), j'ai été proposé pour faire partie du comité scientifique d'une initiative du réseau **NANORGASOL** dédiée à la circulation d'une valise contenant du matériel de mesure ayant vocation à circuler dans les différents laboratoires français membres du réseau. L'objectif principal du projet est de sensibiliser la communauté aux bonnes pratiques de caractérisation des cellules solaires en effectuant une caractérisation poussée des simulateurs solaires des laboratoires impliqués, et en analysant les performances mesurées à l'aide des protocoles de chacun, et d'un protocole proche du standard. A l'issue du tour de France, le comité scientifique du projet fera l'analyse des données et restituera les résultats à l'ensemble du réseau. Cette action est d'ores et déjà lancée depuis 2014 (acquisition d'un spectro-radiomètre à Limoges financé par le réseau), le tour des laboratoires étant quant à lui prévu pour le premier semestre 2015.

**Financements.** Contrat C2R (Région Limousin/Université de Limoges)  
Projet EVASION (Région Limousin), 2012-2014  
Projet CNRS PIE Energie (2010-2012) - COLHYBRIDE  
Réseau Nanorgasol (CNRS MI)

**Collaborations.** Nicolas Glandut, Jean-Christophe Orlianges, SPCTS, Limoges  
Equipe de Fabrice Odobel, Laboratoire CEISAM, Nantes  
Comité Scientifique du projet « Valise » de Nanorgasol  
(IPREM Pau, IMS Bordeaux, CEA-INAC/SPRAM Grenoble, IN2NP Marseille)



## **Chapitre III : Projet de Recherche**



Comme l’a démontré la première partie de ce manuscrit, le fil rouge de mes activités concerne l’étude des **systèmes hybrides organiques/inorganiques et des composites polymères/nanoobjets**, principalement pour le photovoltaïque. Ces aspects, qui me sont chers, conditionnent aujourd’hui en partie le projet de recherche que je propose de développer dans les années qui viennent, en particulier à court terme.

Néanmoins, de nouvelles perspectives s’ouvrent aujourd’hui. En effet, j’évolue depuis ma nomination dans un laboratoire fortement pluridisciplinaire (6 départements à XLIM allant des Mathématiques, des Sciences de l’Image, au Signal, la Photonique et aux Télécommunications Hyperfréquences, en passant par l’Informatique ou les Micro- et Nanotechnologies), ce qui a favorisé l’ouverture de l’équipe vers des domaines autres que celui de l’Optoélectronique. De plus, le laboratoire est lauréat depuis 2012 d’un projet « laboratoire d’excellence », le **LabEx SIGMA-LIM**, qui vise le développement de « **Matériaux et Composants Céramiques Spécifiques aux Systèmes Communicants Intégrés, Sécurisés, et Intelligents** ». Ce Laboratoire d’excellence associe ainsi l’institut **XLIM** et le laboratoire des **Sciences et Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS)** de Limoges, et comporte ainsi deux volets « Matériaux » et « Systèmes » complémentaires. Parmi les objectifs principaux du projet, on note ainsi le développement d’objets communicants pour la sécurité des biens, des lieux, des personnes, et pour l’Energie. Un aspect particulier porte notamment sur le développement de capteurs autonomes. La participation active de l’équipe (Bernard Ratier et moi-même) dans le sous-comité « Energie » du Labex m’amène aujourd’hui à proposer des développements vers les **dispositifs à récupération d’énergie**, pouvant permettre d’alimenter des capteurs et les rendre autonomes. D’autres aspects liés aux **communications optiques sans fil** pourraient aussi être développés dans l’équipe, en s’appuyant sur les acquis du groupe en électroluminescence et notre expertise des dispositifs optoélectroniques organiques et hybrides, ainsi que des procédés de fabrication à bas coûts (impression).

Ainsi, ce chapitre dédié à mon projet de Recherche s’articule principalement en trois parties. La première expose les développements récents que je mène dans le domaine des cellules solaires hybrides sensibilisées de type p à l’état solide. J’exposerais aussi un projet dédié à l’implémentation de nanostructures à base de carbone pour le photovoltaïque, en exploitant en particulier les pérovskites hybrides. Dans une seconde partie, je présenterais mes perspectives à moyens termes pour la récupération de l’énergie, avant de terminer ce chapitre en discutant des potentialités offertes par les communications optiques sans fil.

## Projet

**Matériaux/Dispositifs  
hybrides innovants**

- **Optoélectronique**
- **Conversion et récupération de l’énergie**
- **Communications Optiques**



### III.1. Dispositifs hybrides innovants pour le photovoltaïque

Compte-tenu de mon bilan de recherche, plusieurs orientations naturelles de mon projet à court terme se dessinent concernant les couches actives hybrides pour le photovoltaïque. Je reste notamment largement attiré pour poursuivre des études fondamentales sur les matériaux hybrides d'intérêts pour le photovoltaïque, et sur la physique des dispositifs.

#### III.1.a) Cellules solaires sensibilisées par des puits quantiques (*quantum dots*) de type p solides (p-type ssQSSC)

Une première voie innovante concerne ma contribution au développement de cellules solaires sensibilisées de type p avec des nanocristaux présentant un régime de confinement quantique (*quantum dots*) et utilisant un électrolyte solide : **les cellules ssQDSSC** (*solid-state quantum dot-sensitized solar cells*).

Dans le domaine des systèmes photo-électrochimiques, la sensibilisation dans le visible a été principalement effectuée à l'aide de colorants métallo-organiques (ruthénium) et organiques [175] [308-311]. Ces sensibilisateurs doivent en effet présenter une large bande d'absorption dans le visible, une configuration énergétique adaptée aux transferts électroniques avec le semi-conducteur inorganique à grand gap nanostructuré sur lequel ils sont greffés, et une bonne stabilité photochimique. Néanmoins, les sensibilisateurs moléculaires possèdent souvent certaines limitations : synthèse parfois complexe, coefficients d'absorption faibles, coût, etc. L'une des alternatives prometteuses correspond à l'utilisation de nanocristaux semi-conducteurs ou *quantum dots* (QD) qui présentent généralement une très bonne photostabilité et des propriétés optiques ajustables associées à de forts coefficients d'absorption dans toute la gamme du visible étendue au proche infrarouge [4]. La possibilité de les greffer à la surface d'électrodes nanostructurées à l'aide de ligands adaptés a ainsi ouvert la voie aux cellules QSSC [312-315], dont les performances n'ont cessé d'augmenter depuis quelques années pour finalement passer la barre des 6% en 2014 [316]. Les QD présentent aussi des spécificités d'intérêt pour les applications photovoltaïques, comme les effets d'entonnoir excitonique [317] et de génération multiple d'excitons [318]. Les principaux QD utilisés pour l'application photovoltaïque sont les chalcogénides métalliques : CdS, CdSe, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, PbS et PbSe [4]. Néanmoins, l'utilisation d'éléments lourds et toxiques conduit au développement de composés binaires ou ternaires plus adaptés au contexte environnemental et économique actuel. Les problématiques principales associées au fonctionnement des QSSC concernent la durée de vie de l'exciton, généralement réduite par la présence de pièges électroniques de surface, et l'efficacité des transferts de charges entre le QD et son environnement, conditionné par la nature des ligands organiques présents à sa surface. L'une des stratégies consiste à utiliser un ligand passivant adapté [319], où des systèmes cœur-coquille [15].

En parallèle à ces développements, le domaine des cellules solaires sensibilisées a montré le développement de cellules de type p, considérées comme très prometteuses pour la réalisation de structures « tandem » efficaces [320-323]. Alors que la grande majorité des systèmes DSSC reposent sur des électrodes nanostructurées de type n (TiO<sub>2</sub>, ZnO, SnO<sub>2</sub>, Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, etc), l'utilisation de semi-conducteurs de type p a ouvert la voie à un domaine très dynamique au sein de la communauté. La plupart du temps, l'oxyde de nickel (NiO) est utilisé comme semi-conducteur à grand gap de type p [322].

Les performances obtenues restent encore modestes, en raison de plusieurs facteurs : propriétés électroniques du NiO non optimales pour l'application ; transmission optique limitée ; durée de vie courte de l'état excité associé aux colorants organiques conventionnels ; recombinaisons intenses ; mauvaise adéquation énergétique avec l'électrolyte limitant la tension en circuit ouvert accessible. Ces limitations conduisent aujourd'hui à des rendements de conversion n'excédant pas les 1.3% [324]. Néanmoins, les pistes d'améliorations sont nombreuses [325] : utilisation de semi-conducteurs nanostructurés alternatifs ; travail autour des électrolytes ; passage aux cellules sensibilisées avec des QD, etc.

Une nouvelles fois, il est possible de noter l'apport des matériaux pérovskites aux filières DSSC de type p, avec notamment la démonstration de photo-courants élevés ( $> 9 \text{ mA.cm}^{-2}$ ) en 2014 [326], où la démonstration de composants solides de type p très efficaces [327, 328].

Dans ce contexte, nous avons proposé avec nos partenaires en 2013, une nouvelle stratégie visant le développement de cellules QSSC de type p où des QD sont utilisés comme sensibilisateurs de nanostructures semi-conductrices de type p. Ce projet est financé depuis 2013 au travers du projet **QUEPHELEC (ANR Blanc)**, coordonné par **Dmitry Aldakov du CEA-INAC/SPRAM de Grenoble**, en partenariat avec l'équipe de **Fabrice Odobel du CEISAM de Nantes**, et l'équipe de **Judikaël Le Rouzo de l'IN2NP de Marseille**. L'aspect innovant du projet repose sur l'utilisation d'une électrode nanostructurée de thiocyanate de cuivre (CuSCN) comme matériau de type p, et son association avec des QD ternaires non toxiques synthétisés au SPRAM à Grenoble. Le CuSCN est en effet prometteur comme matériau alternatif au NiO, et a déjà été exploité dans le domaine des cellules ETA (*extremely thin absorbers*) ou des cellules QSSC de type n [329]. En revanche, très peu de rapports ont été publiés concernant son utilisation sous forme nanostructurée pour l'application photovoltaïque [330, 331].

Récemment, le CEA (Valentina Ivanova) a montré la possibilité de faire croître des nanofils de CuSCN par électrodéposition, conduisant à un matériau aux propriétés optiques et électriques très intéressantes [332] (Figure 65). Le matériau a de plus été utilisé avec succès comme conducteur de trous nanostructuré de cellules photovoltaïques polymères [333, 334], démontrant son fort potentiel pour l'application.

Dans le cadre du projet QUEPHELEC, le matériau sera sensibilisé par des QD et comparé au système référence à base d'électrodes nanostructurées de NiO. Les QD visés concernent dans un premier temps le système ternaire  $\text{CuInS}_2$ , dont la synthèse est maintenant relativement

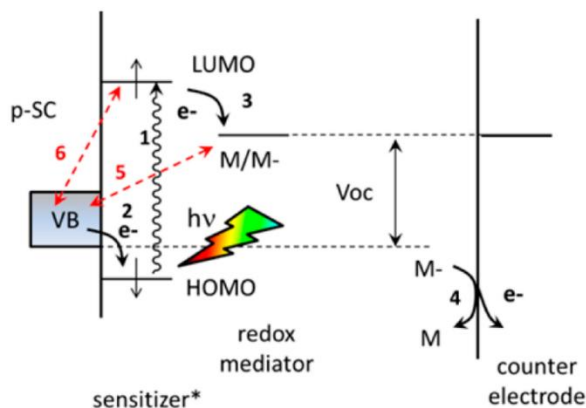


Figure 64 – Principe d'une cellule DSSC de type p (tiré de F. Odobel et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **4** (2013) 2551)

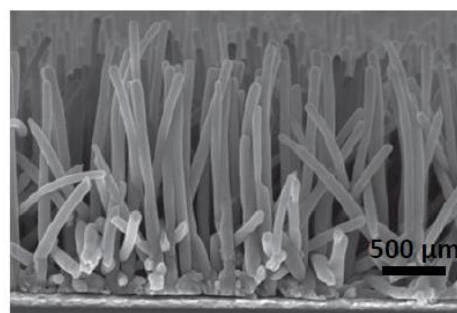


Figure 65 – Image MEB de nanofils de CuSCN obtenus par électrodéposition.

mature au CEA de Grenoble [335]. Dans un second temps, le système  $\text{CuFeS}_2$  pourra être étudié. Les propriétés optiques de ces nanocristaux ont déjà été étudiées, seuls ou à la surface du  $\text{TiO}_2$  en fonction de la nature des ligands utilisés. Ces derniers sont constitués de molécules bi-fonctionnelles de type acide mercapto-phosphonique de différentes longueurs [336], permettant une modulation des transferts de charges et des couplages électroniques. Une fois les QD greffés à la surface des électrodes de type p ( $\text{NiO}$  et  $\text{CuSCN}$ ), une étape supplémentaire de dépôt d'un revêtement semi-conducteur sera appliquée. Cette couche semi-conductrice supplémentaire permet en particulier d'isoler physiquement et électriquement l'électrode nanostructurée de l'électrolyte (liquide principalement, ou solide dans un second temps), évitant les interactions entre les trous injectés dans le semi-conducteur de type p et l'électrolyte. Un second effet de ce traitement, principalement appliqué à l'aide de la méthode SILAR (*successive ionic layer adsorption and reaction*), concerne l'amélioration des propriétés optiques des QD par des effets de confinement d'énergie [312]. Ce revêtement semi-conducteur est crucial pour assurer des cascades énergétiques adaptées à l'application visée (voir Figure 66). Ces procédés sont relativement bien maîtrisés par les partenaires.

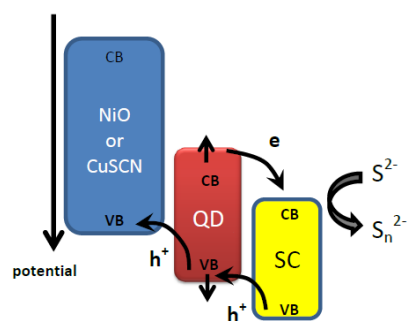


Figure 66 – Schéma illustrant les mouvements électroniques d'un système à base de QD sur  $\text{NiO}$  ou  $\text{CuSCN}$ , en présence d'un revêtement semi-conducteur et d'un électrolyte liquide (schéma projet QUEPHELEC).

On note qu'un volet spécifique porte sur la modélisation optique par l'IN2NP des systèmes hybrides élaborés pour maximiser leur absorption optique.

Dans ce contexte, **ma contribution dans ce projet** repose sur la **caractérisation avancée des mécanismes de transfert de charges à l'interface hybride et la réalisation de cellules QSSC de type p à l'état solide** (j'occupe le rôle de responsable scientifique pour le partenaire XLIM dans ce projet). Ces développements seront effectués en parallèle de ceux visant la démonstration de composants à électrolytes liquides efficaces (partenaire CEISAM). Cette tâche, qui débute tout juste en 2015, est associée à une littérature extrêmement pauvre dédiée aux systèmes QSSC solides de type p : seulement quelques démonstrations de cellules de type p solides à base de  $\text{NiO}$  et de matériaux pérovskites [327, 328], et une démonstration récente avec du  $\text{CuSCN}$  électro-déposé en couche 2D [337]. Compte-tenu de la faculté de la pérovskite à jouer le rôle de couche de transport de charge, ces démonstrations utilisent le PCBM comme couche d'interface pour l'extraction des électrons. Côté transferts de charges, des mécanismes plus complexes que dans le cas du  $\text{TiO}_2$  ont été récemment observés sur des électrodes de  $\text{NiO}$  sensibilisées par des QD de type  $\text{CdSe}$  [338]. De même, l'interface  $\text{CuSCN}/\text{QD}$  possède ses propres spécificités et conditionne la nature des transferts de trous sous-jacents [339].

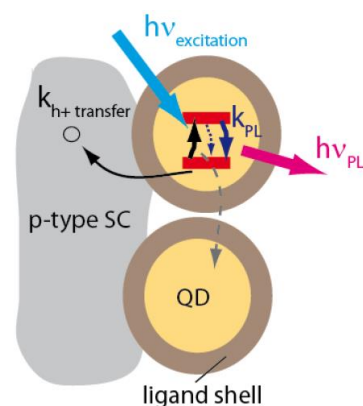


Figure 67 – Principaux transferts de charges pouvant se dérouler à l'interface avec les QD greffés.

Une première étude que nous mènerons à Limoges concernera ainsi les transferts de charges aux interfaces  $\text{NiO}/\text{QD}$ , et dans un second temps aux interfaces  $\text{CuSCN}/\text{QD}$ . Dans ce contexte,

la mesure des spectres de photoluminescence (PL) des QD greffés à la surface des nanostructures semi-conductrices de type p fournies par les partenaires pourra permettre de préciser les mécanismes de transferts de trous, et l'influence des états pièges. Cette étude reposera fortement sur la **caractérisation de dispositifs modèles simplifiés**. En particulier, une étude en fonction de l'amplitude de la force motrice du transfert (en jouant sur la configuration énergétique des QD) et de la nature des ligands pourra être menée pour optimiser les efficacités des processus. La mesure des déclin de PL sera dans ce contexte un outil puissant, déjà mis à l'épreuve pour les systèmes sensibilisés conventionnels DSSC [294, 340] que pour les systèmes QSSC [341, 342].

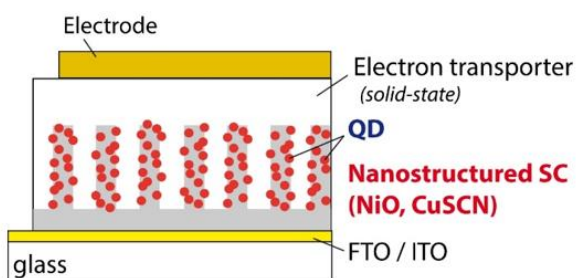


Figure 68 – Structure d'une cellule QDSSC de type p à l'état solide proposé par XLIM

Dans un second temps, nous **réaliserons les premières cellules QSSC solides de type p au laboratoire** (structure simplifiée présentée à la Figure 68), en effectuant une étude préliminaire concernant la nature du matériau transporteur d'électrons pouvant jouer le rôle d'électrolyte solide (*ETM electron transporter medium*). Dans ce contexte, la littérature suggère quelques pistes. Notamment, des matériaux permettant l'extinction efficace de

luminescence de certaines pérovskites hybrides sont potentiellement de bons candidats pour l'application [343]: PCBM, ZnO, TiOx. On note aussi que des pérylènes bysimides solubles pourraient tout autant réaliser le rôle d'électrolytes solides. Bien que ces matériaux aient montré un fort potentiel pour l'Optoélectronique depuis le début des années 2000 [344, 345], des études récentes les replacent aujourd'hui au premier plan pour le transport électronique, compte-tenu de leur forte solubilité dans des solvants courants et leur relative stabilité à l'air [346, 347].

L'un des aspects que je propose de prendre en charge concerne aussi la **caractérisation des dispositifs complets par spectroscopie d'impédance**. La méthode, historiquement utilisée au laboratoire pour la caractérisation des propriétés des matériaux organiques  $\pi$ -conjugués [348], est une technique avancée permettant de discriminer, sur la base d'une modélisation électrique adaptée, les différents mécanismes se déroulant au cœur des systèmes électrochimiques et en particulier des dispositifs photovoltaïques [349-351]. Son utilisation a en particulier été reportée concernant les systèmes sensibilisés par des QD [352, 353], permettant d'obtenir des informations précieuses concernant les mécanismes de recombinaison et de transport aux différentes interfaces impliquées. J'ai récemment initié des études par spectroscopie d'impédance au laboratoire sur des cellules ssDSSC conventionnelles à base d'électrodes de TiO<sub>2</sub> non dopées et dopées à l'azote (thèse de Jin Wang). Les modélisations des spectres, sous différentes conditions de polarisation et d'illumination, ont permis par exemple d'extraire des cinétiques de recombinaison montrant une bonne corrélation avec celles mesurées par décroissance de photo-tension en régime transitoire (TPV), illustrant l'intérêt de cette approche (Figure 69).

Dans le cadre du projet, je propose de développer notre savoir-faire dans ce domaine, en affinant les modèles proposés dans la littérature pour les cellules de type QSSC [353, 354], dont certaines impliquant le CuSCN [355]. La Figure 69 présente un modèle électrique équivalent simple pouvant permettre de modéliser le comportement des dispositifs.

L'utilisation d'un semi-conducteur sous forme de nanofils orientés peut permettre un certain nombre de simplifications dans ce contexte.

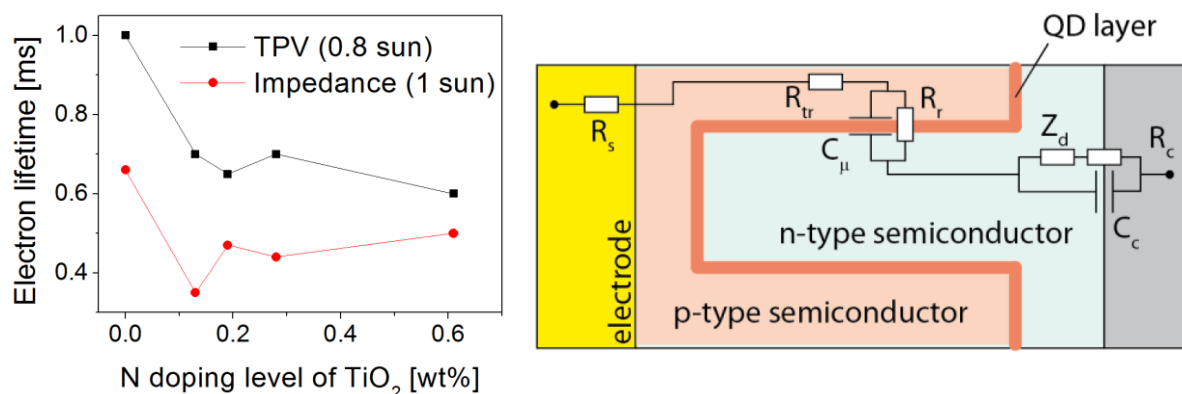


Figure 69 – A gauche : Durée de vie des électrons mesurée par décroissance de photo-tensions (TPV) et par spectroscopie d'impédance sur des cellules ssDSSC à base d'électrodes poreuses de  $\text{TiO}_2$  pour différents taux de dopage à l'azote. A droite : Circuit électrique équivalent potentiel associé à une cellule QSSC.

On note finalement que ce projet n'est qu'en phase initiale. Les premiers tests en cellules solides sont prévus sur le premier trimestre 2015, avec la contribution d'un doctorant actuellement sous ma direction (Bilel Louahem M'Sabah), et le recrutement d'un stagiaire postdoctoral sur 12 mois à compter de Mars 2015, notamment spécialiste de la spectroscopie d'impédance appliquée aux systèmes photovoltaïques hybrides. Ces développements constituent ainsi une partie de mes objectifs de recherche à court terme.

### III.1.b) Composites innovants $\text{TiO}_2$ /nanostructures de carbone

Dans un autre registre, mais toujours dans le domaine des couches hybrides innovantes, la collaboration étroite entretenue depuis ma nomination à Limoges avec l'équipe de **Nathalie Herlin-Boime du CEA/NIMBE de Saclay**, m'amène à proposer la poursuite des efforts engagés pour le développement de **composites à base de  $\text{TiO}_2$  et de nanostructures de carbone**. Les résultats très prometteurs obtenus sur les composites  $\text{TiO}_2$ /NTC [213] conduisent ainsi à proposer une approche pouvant permettre l'amélioration des systèmes hybrides les plus performants, c'est-à-dire ceux incorporant des matériaux pérovskites.

Comme je l'ai rappelé brièvement dans les premières sections de ce manuscrit, les meilleurs dispositifs hybrides actuels sont basés sur un empilement  $\text{TiO}_2$  dense / pérovskite hybride de type  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  / spiro-OMeTAD / Au en configuration planaire [95]. Un rendement de plus de 19% est obtenu dans ce cas, notamment par un contrôle particulier des interfaces (voir Figure 70) : utilisation d'une électrode d'ITO modifiée par du PEIE (poly-éthylèneimine ethoxylated) pour abaisser son travail d'extraction ; couche de transport d'électrons réalisées par une couche dense de  $\text{TiO}_2$  dopée à l'yttrium. Cette ingénierie aux interfaces, considérée particulièrement cruciale dans le domaine du photovoltaïque organique et hybride [356-358], conduit à des propriétés de transport et d'extraction de charges optimales. Un contrôle supplémentaire des conditions de dépôt de la couche de pérovskite absorbante permet en parallèle de limiter les recombinaisons de charges au sein de la couche active [95].

Les principales limitations demeurent néanmoins liées à la toute relative stabilité des dispositifs en conditions ambiantes (notamment lorsque le taux d'humidité est important) et



l'utilisation du plomb, qui reste *a priori* un élément à contourner. Plusieurs stratégies visant à utiliser des pérovskites mixtes, comme la solution solide  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$ , semblent apporter une stabilité toute relative aux dispositifs [189], mais réduisent les performances globales des cellules. De même, les candidats potentiels sans plomb s'avèrent pour le moment très instables à l'air [359, 360].

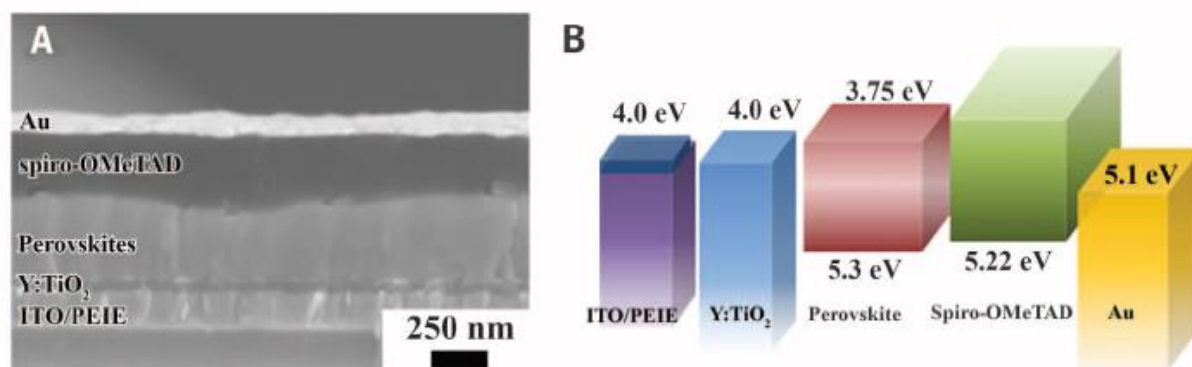


Figure 70 – Image MEB d'une coupe transverse d'un dispositif pérovskite planaire à haut rendement ( $\eta > 19\%$ ) et configuration énergétique simplifiée correspondante (issu de H. Zhou et al., *Science* **345** (2014) 6196)

Alors que bon nombre de groupes cherchent à optimiser le matériau pérovskite lui-même, peu de travaux se focalisent actuellement sur le **développement de matériaux transporteurs d'électrons et de trous innovants** (*electron transporting medium* ETM et *hole transporting medium* HTM), ou sur l'architecture des dispositifs, alors même que les propriétés électroniques des matériaux pérovskites conduisent au relâchement de certaines contraintes.

Concernant l'utilisation d'**électrodes nanostructurées de TiO<sub>2</sub> comme couches ETM**, de très bonnes performances ont été obtenues avec des pérovskites hybrides, mais l'injection électronique dans le TiO<sub>2</sub> conduit généralement à un déséquilibre dans le transport des charges positives et négatives [361]. Ainsi, plusieurs stratégies ont été proposées pour améliorer la mobilité effective des électrons : utilisation de matériaux alternatifs au TiO<sub>2</sub>, comme le ZnO [362, 363] ou matériaux organiques  $\pi$ -conjugués [364] ; dopage de l'électrode de TiO<sub>2</sub> ; utilisation de composites incorporant des nano-objets de carbone tels que le graphène [365, 366]. Dans ce dernier cas, encore largement peu reporté dans la littérature, il a ainsi été montré la possibilité d'aboutir à de bonnes propriétés d'extraction de charges, conduisant à des performances au-delà de 15%, tout en restant compatible avec des procédés de fabrication à basse température ( $<150^\circ\text{C}$ ). **Ces résultats démontrent les fortes potentialités des composites TiO<sub>2</sub>/nanostructures de carbone comme matériaux ETM pour cellules pérovskites.**

De façon surprenante, aucun travail n'a encore été reporté pour l'utilisation de composites à base de **nanotubes de carbone (NTC)** pour la couche ETM. Seuls quelques travaux ont montré la possibilité d'utiliser des composites polymère/CNT comme couches de transport de trous [267, 367].

Face à ce constat, et compte-tenu de nos résultats récents dans le domaine des cellules ssDSSC utilisant des composites TiO<sub>2</sub>/nanostructures de carbone, **je propose ainsi l'étude de couches ETM innovantes pour cellules solaires à pérovskites hybrides.** Ce travail constitue une extension naturelle aux actions engagées concernant le dopage des électrodes poreuses de



TiO<sub>2</sub> par des NTC, à partir des procédés de synthèse par CVD (pour la synthèse de NTC) et par pyrolyse laser (synthèse de composites à base de TiO<sub>2</sub>) développé au CEA de Saclay (équipes de Mathieu Pinault / Martine Mayne et de Nathalie Herlin-Boime respectivement).

Suite à nos avancées récentes décrites au paragraphe II.3.c), je propose ainsi **deux stratégies pour le développement de composites nanostructurés à base de TiO<sub>2</sub> et de nanostructures de carbones** (Figure 71).

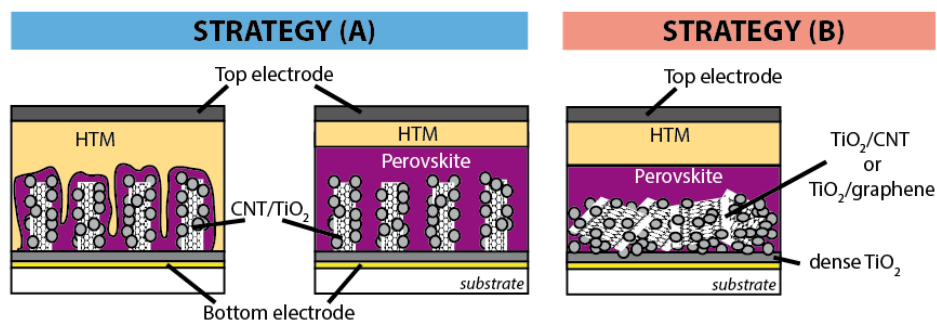


Figure 71 – Stratégies proposées pour le développement de couches ETM innovantes pour cellules à pérovskites hybrides : (à gauche) électrodes nanostructurées TiO<sub>2</sub>/NTC ; (à droite) électrode nanostructurée TiO<sub>2</sub>/graphène.

#### Développement de nouvelles électrodes nanostructurées TiO<sub>2</sub>/NTC

Compte-tenu de la méthode de synthèse de NTC développée au CEA de Saclay [368], je propose dans un premier temps l'étude d'électrodes ETM basées sur des réseaux de NTC alignés, synthétisés sur des substrats adaptés à l'application, et enrobés par des nanocristaux de TiO<sub>2</sub> (partie gauche de la Figure 71). Bien qu'une publication récente ait proposé cette stratégie comme matériau de contre-électrode en cellule DSSC liquide [369], aucun résultat n'est associé à l'utilisation de **peignes de NTC alignés en tant qu'électrode nanostructurée pour couche active de cellules solaires**. Le couplage avec des nanocristaux de TiO<sub>2</sub> vise à exploiter les interfaces pérovskite/TiO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub>/NTC, *a priori* favorables aux transferts de charges vers l'électrode de collecte.

L'un des premiers objectifs sera de modifier les conditions de synthèse CVD pour aboutir à des densités de NTC alignés réduites, à partir de graines de croissance convenablement préparées. Certaines stratégies déjà reportées pourront être exploitées [370]. Les NTC seront ensuite fonctionnalisés par des traitements acides conventionnels que nous avons déjà appliqués [213], permettant de les rendre réactifs pour l'adsorption des nanocristaux de TiO<sub>2</sub> préalablement synthétisés par pyrolyse laser. L'infiltration des NTC par les nanoparticules de TiO<sub>2</sub> pourra être réalisée par des méthodes de Chimie douce en solution [371, 372], par dépôts chimiques en phase vapeur [373], ou à l'aide de suspensions de nanoparticules obtenues par pyrolyse laser. Finalement, l'électrode composite pourra être implémentée au sein de couches actives de cellules solaires hybrides *via* le dépôt d'un revêtement fin de matériau pérovskite (par exemple CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>) ou par infiltration complète.

#### Développement d'électrodes composites TiO<sub>2</sub>/graphène et/ou TiO<sub>2</sub>/NTC

Dans une seconde approche, je propose d'approfondir nos données préliminaires sur les composites TiO<sub>2</sub>/graphène synthétisés en une seule étape par pyrolyse laser, et qui ont montré de fortes potentialités pour le photovoltaïque hybride, notamment en cellules ssDSSC. Les composites seront dans ce cas constitués d'un mélange « aléatoire » de feuillets de

graphène fonctionnalisés par des nanocristaux de  $\text{TiO}_2$ . La méthode de synthèse en une étape doit permettre d'exalter les interactions électroniques aux interfaces  $\text{TiO}_2$ /graphène, conduisant à des propriétés de transport d'électrons améliorées. Une stratégie récente de décoration de feuillets de graphène par des nanocristaux pourra être exploitée à cette occasion [374].

Nous proposons d'étendre les tests à différentes formes de nanomatériaux de graphène (monocouches, plaquettes, oxyde de graphène, etc), ainsi qu'à différents échantillons de NTC (NTC dopés à l'azote par exemple, ayant montré de fortes potentialités pour l'application photovoltaïque [375, 376] et que nous avons déjà évalués en cellules ssDSSC), pour réaliser en une étape des composites performants en tant que couches ETM.

Les principaux objectifs de ce projet de recherche dédié aux composites  $\text{TiO}_2$  / nanostructures de carbone ont fait l'objet d'une pré-proposition ANR déposée en 2014 pour l'appel à projet générique ANR 2015, pour laquelle j'ai agi en tant que coordinateur (projet NACRE). Ces aspects orienteront ainsi partiellement mes activités de recherche à court terme (même dans le cas où l'ANR ne financerait pas cette activité cette année).

On note qu'un aspect important de ce projet concerne aussi le **développement de matériaux HTM innovants**, pour lequel la collaboration avec l'équipe du **PCM2E de Tours** sera confortée (**François Tran Van, Bruno Schmaltz**). L'équipe montre en effet une expertise forte pour la synthèse de matériaux conducteurs de trous organiques efficaces. L'application photovoltaïque de ces matériaux a ainsi été menée dans le cadre d'un partenariat prolifique avec Limoges depuis plusieurs années [197, 200, 201], comme je l'ai décrit dans les sections précédentes de ce manuscrit. Dans le contexte des cellules pérovskites, le matériau HTM référence reste le spiro-OMeTAD, bien qu'il soit largement associé à de fortes recombinaisons de charges et à une stabilité réduite en conditions ambiantes [267]. Une activité importante au niveau international peut être observée pour la recherche d'alternatives efficaces. Plusieurs polymères conjugués, tels que le P3HT ou le PTAA, ont été récemment utilisés comme HTM en cellules pérovskites, démontrant de fortes photo-tensions et d'importants facteurs de forme par rapport au spiro-OMeTAD [191, 377]. Ces bonnes performances ont été attribuées à des énergies d'ionisation légèrement plus importantes que dans le cas du spiro-OMeTAD, et à des mécanismes de photo-dopage significatifs. Un oligomère de poly-triarylamine, ainsi qu'un dérivé de tri-phénylamine, ont aussi démontré de bonnes performances récemment [378, 379]. L'une des spécificités importantes du matériau HTM est qu'il conditionne en partie la stabilité des dispositifs lorsqu'il est déposé au-dessus du matériau pérovskite. Compte-tenu du faible nombre d'études dans la littérature [379-381], **il est ainsi crucial de démontrer des matériaux HTM stables à l'air**.

Dans ce projet dédié au développement de matériaux ETM et HTM innovants, je propose ainsi conjointement avec le PCM2E, le **développement de nouveaux matériaux dérivés de carbazole** présentant de fortes mobilités de charges et une bonne stabilité à l'air. De plus, nous serons amenés à tester aussi de nouveaux dérivés de poly-(3,4-propylenedioxythiophene) (PRODOT), bien connus pour leur bonne stabilité en conditions ambiantes. Ces matériaux seront déposés en solution au sein de dispositifs pérovskites conventionnels et comparés au spiro-OMeTAD.

## III.2. Récupération d'énergie pour capteurs autonomes

### III.2.a) Contexte du LABEX SIGMA-LIM

Comme mentionné dans l'introduction de cette partie projet, cette thématique émergente s'appuie sur l'environnement particulier du Laboratoire **XLIM**, et plus particulièrement sur l'axe « Energie, Environnement » du **LABEX SIGMA-LIM**, mené en partenariat avec le laboratoire **SPCTS** de Limoges depuis 2011.

De façon synthétique, ce laboratoire d'excellence vise le développement d'une chaîne allant « **des matériaux et composants céramiques spécifiques aux systèmes communicants intégrés, sécurisés, intelligents** », et adresse les quatre secteurs de recherche suivants :

- **Matériaux et procédés céramiques pour composants et circuits**, consacré à la recherche de matériaux performants et présentant des propriétés nouvelles, pour la réalisation de composants optimisés (agilité, consommation,...).
- **Composants et circuits électroniques et optiques intégrés**, dans lequel les composants de base nécessaires à la conception et à la commande des circuits intégrés sont conçus.
- **Fonctions et systèmes sécurisés**, où l'ensemble des compétences des partenaires XLIM et SPCTS sont associées pour concevoir des systèmes intégrés intelligents et sécurisés.
- **Modélisation**, pour les dispositifs physiques permettant les communications, mais également pour les dispositifs abstraits de représentation et de traitement de l'information.

Il a été financé au travers de la première vague d'investissements du Programme d'Investissements d'Avenir lancé par le gouvernement (loi du 9 Mars 2010) et a ainsi bénéficié d'une enveloppe d'environ 10M€ sur 10 ans. Au-delà des quatre secteurs de recherche précédents, trois thématiques plus appliquées (« hôtel à projets ») sont abordées :

- Sécurité des biens, des lieux et des personnes, qui a pour objectif la mise au point de **systèmes de surveillance sécurisés nomades**.
- Santé/médecine, qui traite de l'aide au diagnostic et au suivi thérapeutique, de l'aide au maintien à domicile des personnes en perte d'autonomie (en particulier par imagerie), de l'utilisation de l'électronique à des fins thérapeutiques, et de l'ingénierie tissulaire.
- **Énergie**, qui vise le développement de matériaux céramiques et de procédés pour les nouvelles générations de réacteurs nucléaires, l'économie d'énergie, la production de nouvelles sources d'énergie ou l'amélioration du rendement énergétique.

Quatre Chaires d'Excellence ont été proposées pour dynamiser les développements dans ces thématiques, en favorisant l'accueil de chercheurs de renommée internationale sur une durée de quatre ans à chaque fois : Chaire « Du matériau au composant électronique et photonique », Chaire « Santé », Chaire « Systèmes analogique RF intégrés, sécurisés », et Chaire « **Energie** ».

Feuille de route de la sous-thématique « Energie » du LABEX : « Micro-sources d'énergie autogènes pour capteurs autonomes »

Rapidement, compte-tenu de ses compétences spécifiques, l'équipe Optoélectronique Plastique de Limoges s'est orientée vers le secteur de l'Energie du LABEX. Je participe ainsi avec Bernard Ratier au sous-comité « Energie » qui structure les actions de recherche du LABEX dans ce domaine. De façon générale, la thématique Energie du LABEX s'articule autour des compétences liées aux Matériaux côté SPCTS et XLIM (principalement l'équipe Optoélectronique Plastique) en ce qui concerne le Photovoltaïque. Les discussions menées au sein du sous-comité Energie depuis la création du LABEX ont ainsi permis de proposer une orientation raisonnée de la thématique en accord avec les actions du LABEX menées en parallèle. La feuille de route élaborée s'accorde ainsi avec une autre initiative du LABEX concernant les « **Réseaux de Capteurs** », visant une contribution au développement des réseaux de capteurs du futur par une approche « Systèmes ». Principalement, il est question de modéliser, simuler et réaliser un réseau de capteurs sans fil (le domaine retenu est celui de l'Environnement), en allant des matériaux actifs utilisés pour les capteurs selon les grandeurs physiques à mesurer, jusqu'à la collecte des données acquises selon l'application envisagée. **Les travaux incluront la récupération et le stockage d'énergie**, ainsi que les protocoles de communication utilisés pour la transmission des informations sans fil.

Les actions proposées par le sous-comité « Energie » visent ainsi à **développer de nouveaux dispositifs appelés micro-sources d'énergie pour des applications de type réseaux intelligents et à déploiement rapide de capteurs autonomes**. Ces micro-sources sont qualifiées d'« **autogènes** » car elles auront pour fonction principale de récupérer l'énergie nécessaire au fonctionnement du capteur dans l'environnement de ce dernier. Les micro-sources devront donc intégrer à la fois un système de conversion de l'énergie ambiante en énergie utilisable par le capteur (i.e. transduction mécanique, thermique, photonique, électromagnétique, électrique...), et un système de stockage de cette énergie pour une utilisation à la demande (micro-batterie et/ou condensateur, éventuellement un condensateur chimique ou électrochimique). Une vision globale du positionnement de la problématique « Energie » dans la thématique liée aux réseaux de capteurs est illustrée à la Figure 72.

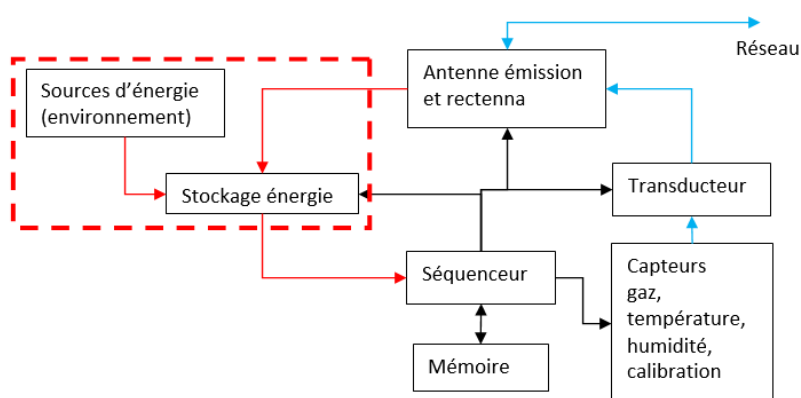


Figure 72 – Schéma bloc d'un capteur autonome communiquant. La partie dédiée à l'alimentation du capteur (micro-source) est représentée dans le cadre rouge.

Ce projet « **micro-sources** » s'appuie sur l'atout majeur du LABEX et son originalité dans le paysage français de la recherche, à savoir la mise à disposition de compétences intégrées allant des matériaux aux composants et systèmes.

Ainsi, je propose ma contribution au développement de ces micro-sources principalement *via* l'aspect « **dispositif à récupération d'énergie** ». L'aspect « Stockage » reste quant à lui une thématique importante de cette problématique. Bien que le laboratoire SPCTS dispose de compétences fortes pour le stockage électrochimique de l'Energie notamment, ce volet sera adressé en 2015 au travers de la Chaire « Energie », pour laquelle un recrutement est prévu. De même, un sujet de thèse a été fléché en partenariat entre XLIM et le SPCTS pour la campagne de recrutement 2015 sur la thématique « *Hybrid Ultracapacitor-Battery Energy Storage System for Autonomous Sensors* ».

Les spécificités de l'équipe Optoélectronique Plastique, ainsi que mon expérience des dispositifs hybrides organiques/inorganiques, conditionne mon implication vers le développement de systèmes de récupération d'énergie bas coût, utilisant des procédés d'impression compatibles avec les substrats flexibles. Dans la suite de cette section, je présente ainsi un bref état de l'art des dispositifs à récupération d'énergie, avant de donner quelques orientations possibles de mon implication à court et moyen termes.

### III.2.b) Dispositifs à récupération d'énergie

Les systèmes à récupération d'énergie (*energy harvesters* ou *energy scavengers*) sont connus depuis longtemps, mais le domaine connaît actuellement et depuis environ deux décennies un réel essor lié à la croissance de l'industrialisation et au contexte énergétique global. Les systèmes visent ainsi à exploiter toutes les potentialités offertes par l'environnement (énergie diffuse) pour alimenter des dispositifs variés, notamment dans l'industrie, pour l'habitat, ou dans le domaine de l'électronique portable. Visant dans un premier temps à étendre la durée de vie des systèmes, les dispositifs à récupération d'énergie permettent d'envisager notamment l'avènement des capteurs autonomes « zero consommation » ou les communications machines / machines [382, 383].

Dans ce contexte, la récupération d'énergie peut potentiellement exploiter la totalité des énergies « brutes » présentes dans l'environnement du capteur, incluant les sources photoniques (solaires), mécaniques, thermiques, ou électromagnétiques [382, 384]. En fonction de l'application visée, le cahier des charges d'une micro-source est commandé par les contraintes d'alimentation du capteur, et par la densité d'énergie présente autour de ce dernier en conditions d'utilisation. Le Tableau 3 présente une synthèse des puissances récupérables en fonction de la nature du vecteur énergétique considéré [383, 385]. La transduction efficace de ces énergies en énergie utile pour le capteur est obtenue en dimensionnant de façon adéquate les dispositifs de transduction exploitant les effets piézoélectriques, thermoélectriques, pyroélectriques, photovoltaïques, tribologiques, ou les phénomènes d'induction électromagnétique. La plupart du temps, et compte-tenu des énergies brutes disponibles et des contraintes de dimensionnement des dispositifs à alimenter (capteurs par exemple), il est nécessaire d'optimiser l'efficacité des transducteurs pour aboutir à une densité de puissance volumique générée maximale.

Energy source	Classification	Power density	Weakness	Strength
Solar power	Radiant energy	100 mW/cm <sup>3</sup>	Require exposure to light, low efficiency for indoor devices	Can use without limit
RF waves	Radiant energy	0.02 $\mu$ W/cm <sup>2</sup> at 5 km	Low efficiency for indoor	Limitless use
RF energy	Radiant energy	40 $\mu$ W/cm <sup>2</sup> at 10 m	Low efficiency for out of line of sight	Limitless use
Body heat	Thermal energy	60 $\mu$ W/cm <sup>2</sup> at 5 °C	Available only for high temperature difference	Easy to build using thermocouple
External heat	Thermal energy	135 $\mu$ W/cm <sup>2</sup> at 10 °C	Available only for high temperature difference	Easy to build using thermocouple
Body motion	Mechanical energy	800 $\mu$ W/cm <sup>3</sup>	Dependent on motion	High power density, not limited on interior and exterior
Blood flow	Mechanical energy	0.93 W at 100 mmHg	Energy conversion efficiency is low	High power density, not limited on interior and exterior
Air flow	Mechanical energy	177 $\mu$ W/cm <sup>3</sup>	Low efficiency for indoor	High power density
Vibration	Mechanical ENERGY	4 $\mu$ W/cm <sup>3</sup>	Has to exist at surrounding	High power density, not limited on interior and exterior
Piezoelectric	Mechanical energy	50 $\mu$ J/N	Has to exist at surrounding	High power density, not limited on interior and exterior

Tableau 3 – Puissances récupérables en fonction de la nature du vecteur énergétique considéré. Tiré de A. S. M. Zahid Kausar et al., *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 38 (2014) 973.

De nombreux dispositifs ont été proposés pour la récupération d'énergie, et cette section se focalisera donc sur les solutions exploitant en particuliers les dispositifs à couches actives organiques et/ou hybrides pour le développement de générateurs à l'échelle micro-, voire nanométrique. De même, je me restreins à la récupération des énergies lumineuses, mécaniques, électrostatiques (triboélectricité) et thermiques. Des articles de revue récents résument quant à eux les avancées générales des différents systèmes de récupération d'énergie, aux différentes échelles, pour les différents modes de conversion possibles [386-389].

L'effet photovoltaïque, et donc l'ensemble des filières organiques et hybrides, peut dans un premier temps être exploité pour réaliser des dispositifs à récupération d'énergie compacts [383, 390]. L'une des contrainte principale concerne la disponibilité de la ressource lumineuse, qui s'avère souvent limitée en conditions intérieures ( $<1\text{mW.cm}^{-2}$ ) et présente une forte variabilité. Ces contraintes justifient l'utilisation de matériaux et de dispositifs photovoltaïques efficaces afin d'aboutir à des densités de puissance volumiques générées suffisantes pour l'application (alimentation de capteurs autonomes). Ainsi, **les composants à base de matériaux pérovskites présentent de fortes potentialités pour la récupération d'énergie**, bien qu'aucune démonstration directe de dispositifs de type micro-source ne soit clairement reportée pour le moment.

Concernant les micro-sources et nano-générateurs, la littérature montre clairement les potentialités des systèmes hybrides [384, 391], notamment à base de nanostructures d'oxyde de zinc [392]. Le ZnO présente en effet des propriétés piézoélectriques intéressantes, qui, couplées à ses propriétés semi-conductrices, permettent l'apparition d'une polarisation pouvant être exploitée pour la récupération d'énergie [393]. Cette idée a conduit en 2012 à la démonstration d'un nano-générateur hybride basé sur des nanofils de ZnO alignés et infiltrés par du PMMA au sein d'une structure sandwich développant une surface de 1 cm<sup>2</sup> seulement (voir Figure 73). Plus récemment, un dispositif piézoélectrique flexible et transparent à base de nanofils de ZnO et

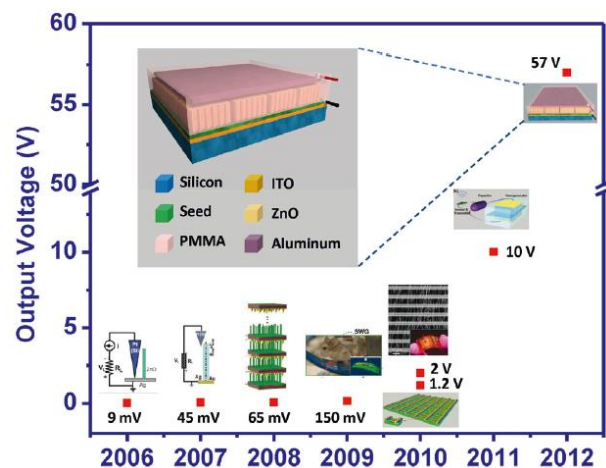


Figure 73 – Evolution des performances des nano-générateurs piézoélectriques (Z. L. Wang et al., *Materials Today* 15 (2012) 532)



de PDMS a été démontré par l'Institut GeorgiaTech (Atlanta, USA) dans le cadre d'une application dans le domaine des transports [394]. Associé à une densité d'énergie récupérée de l'ordre de  $5 \text{ mW.cm}^{-3}$ , ce dispositif illustre de façon directe l'apport des nanotechnologies et des procédés bas coût en solution pour cette problématique. En 2015, plusieurs systèmes récupérateurs d'énergie à base d'assemblages ZnO/polymères ont ainsi été démontrés pour des applications en tant que micro-sources de détecteurs de mouvements humains (placé directement sur le poignet notamment) [395] ou pour alimenter certains composants optoélectroniques [396].

Depuis 2012, une activité importante se focalise sur le développement de nano-générateurs triboélectriques [397, 398], exploitant le couplage entre les phénomènes de charge/décharge électrique de la surface des matériaux suite à un contact ou par frottement avec un autre matériau et d'induction électrostatique [398]. Cet effet permet notamment la récupération d'une densité d'énergie importante avec de très bonnes stabilités et répétabilités. Il est aussi possible de générer un signal électrique à partir de n'importe quel mouvement (rotation, translation, vibration, impact, etc), ce qui réduit les contraintes d'architecture des dispositifs. Ces dispositifs ont ainsi été largement développés dans les dernières années, conduisant notamment à leur utilisation pour l'alimentation de capteurs (exemple dans le domaine de la santé à la Figure 74). Du fait de leur grande modularité, un grand nombre de démonstrations est aujourd'hui reporté, pour des applications aussi variées que le nano-positionnement, l'acoustique, la photo-détection, ou le domaine des capteurs chimiques [397, 398].

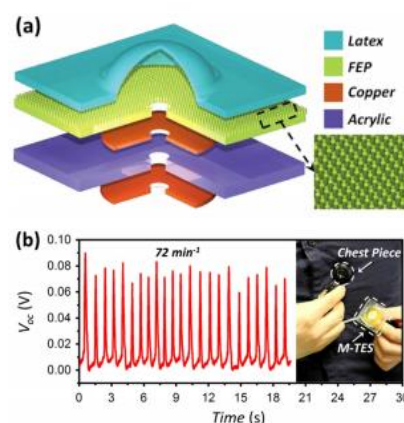


Figure 74 – Nano-générateur triboélectrique pour le suivi des pulsations cardiaques (S. Wang et al., *Nano Energy* 11 (2015) 436).

Concernant la conversion de l'énergie thermique en électricité, deux effets ont principalement été exploités : l'effet thermoélectrique et l'effet pyroélectrique [388, 399, 400]. Le premier correspond à l'apparition d'une différence de potentiel à la jonction de deux matériaux soumis à un gradient de température. Le second se manifeste par la modification de la polarisation d'un matériau (polaire) lors d'un changement de température. Ces mécanismes sont en particulier très prometteurs pour la récupération d'énergie dans le domaine des transports, pour aider au rechargement des batteries et l'alimentation des systèmes électriques embarqués. Les matériaux organiques sont en particulier des candidats prometteurs pour la récupération d'énergie thermique [401], notamment en raison de leur faible conductivité thermique (condition nécessaire pour aboutir par exemple à des facteurs de mérite important pour la thermoélectricité) et de la possibilité de modifier leurs propriétés électroniques par ingénierie moléculaire. Ainsi, les polymères conjugués dopés tels que le PEDOT:PSS ou le P3HT dopé avec un sel de lithium (TFSI), montrent de bonnes propriétés thermoélectriques tout en permettant l'utilisation de procédés de fabrications en solution relativement bas

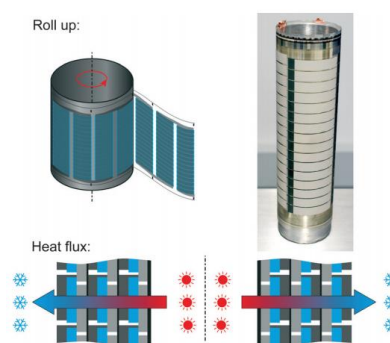


Figure 75 – Dispositif thermoélectrique organique imprimé à base de PEDOT:PSS (R. Søndergaard et al., *Energy Science & Engineering* 1 (2013) 81)

coûts (exemple d'impression *roll to roll* (R2R) donné à la Figure 75, pour un dispositif thermoélectrique à base de PEDOT:PSS [402]).

On note aussi la démonstration récente d'un dispositif pyroélectrique à base du matériau polaire hybride 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane perrhenate (dabcoHReO<sub>4</sub>) – soluble dans l'eau – composé de nanoparticules ferroélectriques s'alignant naturellement sous forme de fibres lors d'un dépôt par *electro-spinning* [403].

On note finalement la possibilité d'associer plusieurs mécanismes simultanément pour la transduction d'énergie au travers de systèmes hybrides, afin d'aboutir à des densités récupérées plus importantes ou pour augmenter la modularité de la micro-source dans son environnement [384, 388]. Un exemple récent de système de récupération hybride repose sur le couplage des effets piézoélectriques et triboélectriques au sein d'une fibre coaxiale à base de nanofils de ZnO [404] (Figure 76). Le dispositif permet de convertir l'énergie mécanique de son environnement de façon efficace (incluant les mouvements humains), et génère une puissance de l'ordre de quelques dizaines de mW.m<sup>-2</sup> permettant d'alimenter un dispositif d'éclairage autonome à LED par exemple.

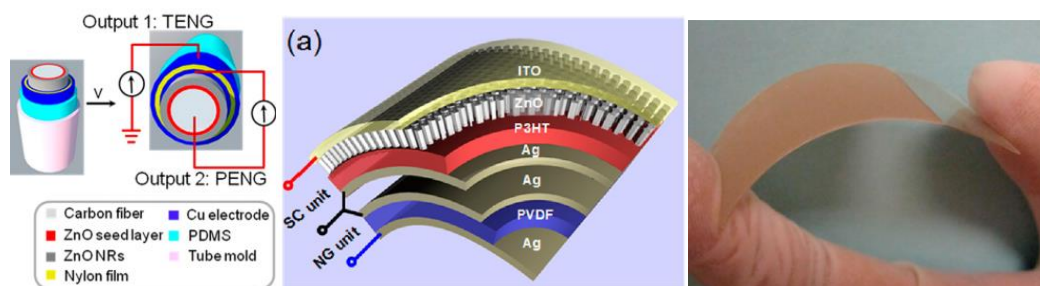


Figure 76 – A gauche : dispositif coaxial hybride (piézoélectrique/triboélectrique) à base de nanofils de ZnO (X. Li et al., ACS Nano 8 (2014) 10674). Au centre et à droite : dispositif hybride flexible de récupération d'énergie solaire/thermique/mécanique à base de P3HT/ZnO et de PVDF (Y. Yang et al., ACS Nano 1 (2013) 785).

Un autre exemple de récupération hybride d'énergie est donné par l'assemblage de deux dispositifs flexibles indépendants : une cellule solaire hybride à base de nanofils de ZnO et de P3HT et un dispositif piézoélectrique/pyroélectrique à base de poly(vinylidene fluoride) (PVDF) [405]. L'assemblage hybride ainsi réalisé permet de récupérer indépendamment ou simultanément l'énergie solaire / thermique / mécanique de son environnement, stockée dans ce cas dans une batterie Li-ion.

Finalement, un dernier exemple concerne la démonstration d'un nano-générateur hybride étirable exploitant les effets piézoélectrique et pyroélectrique [406]. Le dispositif, qui utilise des nano-feuillets de graphène (électrode supérieure flexible), le polymère P(VDF-TrFE)<sup>4</sup>, et un composite PDMS/nanotubes de carbone, illustre ici parfaitement l'apport des Nanotechnologies à la problématique de la récupération d'énergie (Figure 77). Le système génère une différence de potentiel de 1.1V sous l'action des *stimuli* mécaniques et thermiques, correspondant dans ce cas à la somme des effets pris indépendamment.

<sup>4</sup> poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene)

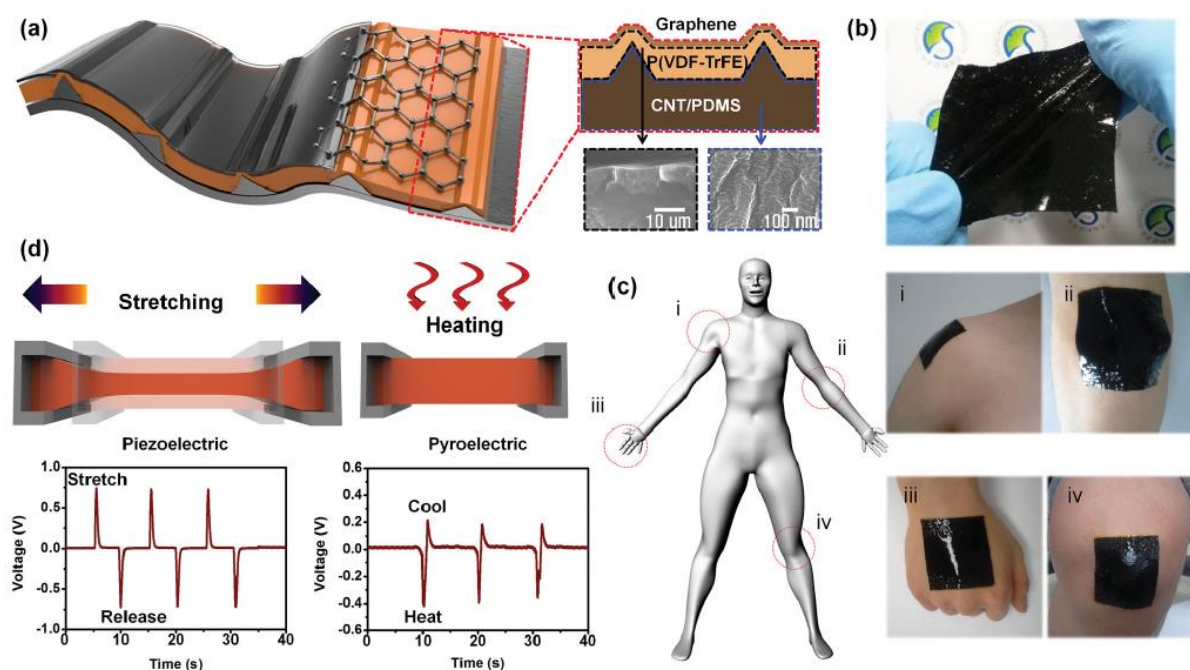


Figure 77 – Nano-générateur hybride piézoélectrique / pyroélectrique à base de P(VDF-TrFE) et d'électrodes de graphène et de composite PDMS/NTC. Le système est étirable et permet de récupérer l'énergie thermique et mécanique environnante (J.-H. Lee et al., *Adv. Mater.* 26 (2014) 765).

Au niveau français, quelques acteurs montrent une forte activité dans le domaine de la récupération d'énergie, ceci depuis plusieurs années. On peut naturellement citer l'INSA de Lyon (D. Guyomar, M. Lallart) [407, 408], notamment actif dans le domaine des matériaux polymères électrostrictifs [409, 410]. L'université de Paris-Est (Marne la Vallée, Philippe Basset) se distingue par des études sur la récupération de l'énergie électrostatique des vibrations, notamment à base de micro-systèmes électro-mécaniques (MEMS) [411, 412]. Le CEA-LETI est aussi un acteur important du paysage français [413-415], avec de fortes contributions dans le domaine de la récupération des énergies thermiques et mécaniques notamment (on note la participation du CEA LETI dans le consortium du projet *FUI Heart Beat Scavenger HBS*, financé en 2009). Citons enfin, et de façon non exhaustive, l'Université de Toulouse, en collaboration avec Thalès Alenia Space pour la récupération d'énergie dans le domaine du spatial ou de l'aéronautique [416-418], l'Université Pierre et Marie Curie (Paris), l'Université de Savoie, l'ENS Cachan, ainsi que STMicroelectronics. Enfin, l'équipe MINT du laboratoire XLIM, très bien identifié dans le domaine des composants radiofréquences [419, 420], a initié depuis environ deux ans une activité liée à la récupération d'énergie *via* des MEMS.

### III.2.c) Développements proposés

Dans le contexte des dispositifs à récupération d'énergie et du LABEX SIGMA-LIM, je propose ainsi ma contribution à moyens termes concernant différents aspects. Principalement, m'appuyant sur la feuille de route du sous-comité « Energie » du LABEX, je propose de développer différents dispositifs récupérateurs d'énergie à l'aide des technologies et des nanotechnologies disponibles au sein de l'équipe Optoélectronique Plastique d'XLIM : technologies de dépôts en solution ; dépôts par voie physique ; dépôts par voie chimique en

phase vapeur. L'objectif est de remplir le cahier des charges imposé par le capteur autonome visé en termes de dimensionnement énergétique (répondre aux besoins d'alimentation du capteur communicant sans fil) et d'intégration.

Concernant le dimensionnement énergétique de la micro-source du capteur autonome, plusieurs aspects sont généralement à prendre en compte [383, 421] :

- Les consommations des éléments actifs du capteur autonome : partie transduction (mesure d'une grandeur physique dans l'environnement) et partie transmission de l'information au réseau.
- Le *power management*, où la gestion raisonnée de la consommation énergétique du capteur en fonction de son environnement. Cet aspect est à coupler à la gestion de la topologie du réseau, qui évolue nécessairement dans le cas de capteurs autonomes en raison des stratégies d'économie d'énergie qui imposent la mise en veille des capteurs lorsqu'ils ne sont pas interrogés par exemple.
- La gestion du stockage de l'énergie, souvent basée sur l'utilisation de super-capacités permettant le dépôt d'une importante quantité d'énergie dans un volume réduit.

De façon générale, on considère souvent que la consommation d'un nœud d'un réseau de capteurs sans fil correspond à la somme des consommations des sous-éléments du nœud [383] : transduction du capteur ; traitement des données (*processing*) ; communication (protocoles définis par des standards) ; contrôle de la topologie du réseau (commande de réveil du capteur par le réseau) ; circuits de conditionnement de puissance (pour ajuster en temps réel la tension de la micro-source et gérer le stockage en fonction de l'énergie disponible dans l'environnement) ; routage et transmission de données fiables (dans certains cas). Une étude plus poussée du dimensionnement, incluant les différentes étapes du processus d'alimentation du nœud du réseau de capteur est par exemple reportée en référence [422] pour la récupération d'énergie d'origine solaire, mécanique, et thermique.

Alors qu'une étude plus poussée sera à mener avec le groupe de travail « réseau de capteurs » du LABEX, quelques règles générales peuvent donc servir de base de réflexion pour estimer de façon préliminaire les grandeurs impliquées et le dimensionnement du dispositif. Alors que l'ensemble du nœud du réseau de capteur est à l'étude au sein du LABEX SIGMA-LIM, il est possible de nous baser sur des nœuds commerciaux, dont les données (hors transduction) sont disponibles, permettant ainsi une première estimation des consommations moyennes de tels dispositifs [383, 423] : une consommation moyenne de l'ordre de 2 à 40 mW est ainsi observée pour les nœuds commerciaux en fonctionnement (valeur minimale pour le traitement des données ; valeur maximale pour l'émission/réception des données), pour seulement 50  $\mu$ W en veille (exemple d'un nœud Intel iMote2 [383]). Conservons une valeur de 30 mW en mémoire pour le nœud en fonctionnement. Dans le cas idéal de capteurs totalement autonomes, le système de récupération d'énergie associé doit permettre de couvrir ce besoin, qui dépend bien entendu du cycle de service (*duty cycle*) du dispositif : alternance entre durée de charge (capteur en veille par exemple) et durée de consommation



(mesure + communication) [422] (voir Figure 78). Prenons un cycle de service de 0.5%. La consommation moyenne sur un cycle sera donc de 0.19 mW. Compte-tenu de mon expérience dans le domaine de la conversion photovoltaïque, prenons ainsi l'exemple d'un système de récupération d'énergie photovoltaïque. En utilisant une technologie permettant un rendement de conversion de puissance de 10% sous illumination artificielle de  $0.5 \text{ mW.cm}^{-2}$  constante (conditions intérieures), la surface nécessaire à la production de cette puissance est d'environ  $4 \text{ cm}^2$ . Cette dimension paraît importante, mais elle reste compatible avec l'utilisation des technologies d'impression bas coûts de l'optoélectronique organique et hybride.

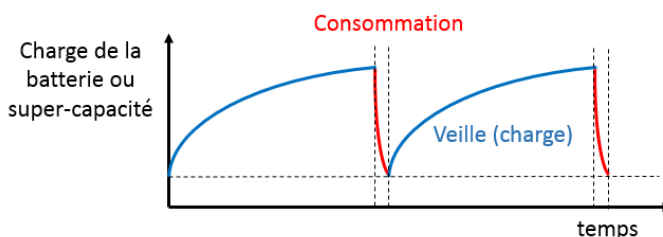


Figure 78 – Illustration du cycle de service d'un capteur autonome utilisant un système de récupération d'énergie chargeant un système de stockage d'énergie.

Au-delà de la réduction de la consommation d'énergie du système (problématique traitée au sein du LABEX), il paraît raisonnable d'augmenter la densité volumique d'énergie produite par la source afin de réduire ses dimensions et permettre une intégration plus compacte. Dans ce contexte, je propose d'exploiter deux stratégies principales : l'utilisation de matériaux photovoltaïques plus performants et l'utilisation de méthodes de transduction d'énergie complémentaires à l'aide de nanostructures à base de nanofils d'oxyde de zinc (ZnO).

#### a) Nanofils de ZnO pour dispositifs piézoélectriques à récupération d'énergie

Compte-tenu des fortes potentialités du ZnO pour la récupération d'énergie d'origine lumineuse [83] et mécanique [424], j'ai proposé en 2013 l'utilisation au laboratoire de **nanofils de ZnO alignés** pour réaliser des **micro-sources**. J'ai ainsi coordonné sur 12 mois (2013-2014) un projet structurant impliquant XLIM et le SPCTS concernant « *l'Elaboration et la caractérisation de nanofils métalliques et/ou semi-conducteurs pour dispositifs optoélectroniques hybrides de récupération d'énergie* », financé par la région Limousin. Ce projet préliminaire a visé le développement au laboratoire de la technique de croissance CVD dite *vapeur-liquide-solide* (VLS), largement utilisée dans la littérature pour la croissance contrôlée de nanofils de ZnO [425, 426].

Cette technique de fabrication est fondamentalement de type « bottom-up ». Elle utilise un four haute-température (voir Figure 79) autorisant dans un premier temps l'évaporation des poudres précurseurs (ZnO et C) puis le transport des vapeurs générées vers un support de croissance dont la nature chimique et la nano-structuration sont adaptées pour faciliter la nucléation hétérogène des nanofils et leur croissance. Le montage expérimental mis en place à XLIM est constitué d'un four tubulaire maintenu sous flux directionnel d'argon. Le contrôle de la pression et le gradient de température dans le four permettent la condensation et la nucléation des nanofils en aval de



Figure 79 – Four tubulaire utilisé à XLIM pour la synthèse par VLS de nanofils de ZnO et premiers nanofils synthétisés au laboratoire en 2014.

l'écoulement de gaz, sur les substrats de croissance préalablement recouverts d'or (élément catalytique). La pression, le gradient de température, la distance entre les précurseurs et les supports de croissance, la nature des catalyseurs, ainsi que le flux du gaz porteur sont des paramètres importants qui garantissent la reproductibilité des nanofils obtenus en termes de taille, de forme et de propriétés associées. L'utilisation de catalyseurs présente plusieurs avantages : une cinétique de réaction fortement améliorée par rapport aux méthodes classiques de croissance, la possibilité de contrôler la densité surfacique de nanofils sur le support (par nucléation hétérogène sur les nanoparticules catalytiques) ainsi que, dans une certaine mesure, la taille des nanofils à travers la taille des nanoparticules catalytiques. En suivant le même schéma, les nanofils peuvent être positionnés sélectivement sur le support (ou par des techniques de greffage sélective type lift-off) et, très important, il est possible d'obtenir des réseaux de nanofils avec des propriétés anisotropes et/ou de compositions variables (dopage, combinaisons complexes des matériaux dissimilaires, etc.). Dernier point primordial en termes d'applications : les nanofils obtenus peuvent être directement exploités sur substrats (tapis de nanofils alignés), mais ils peuvent aussi être récupérés pour être isolés ou pour être dispersés dans des solvants ou des matrices variées.

Les premiers nanofils de ZnO (voir Figure 79) ont ainsi été obtenus à XLIM en 2014 (Projet de Master 1 encadré localement). Une nouvelle campagne de synthèse est actuellement en cours, *via* l'accueil au laboratoire d'un stagiaire étranger (Japon) dont l'objectif est de faire varier largement les paramètres de synthèse afin d'aboutir à un contrôle fin des propriétés physiques des nanotubes obtenus.

A moyen terme, les nanofils synthétisés seront utilisés comme **briques de base pour la réalisation de dispositifs récupérateur d'énergie variés** exploitant les propriétés semi-conductrices et piézo-électriques du ZnO :

- **Micro-sources photovoltaïques.** Comme nous l'avons vu dans les premières sections de ce manuscrit, le ZnO est un matériau modulable adapté à la génération de charges par effet photovoltaïque au sein de cellules hybrides de concepts variés [83]. Je propose ainsi d'associer les nanofils obtenus avec des polymères conjugués d'intérêt pour le photovoltaïque organique (polymère à faible bande interdite notamment) pour aboutir à des hétérojonctions volumiques hybrides (Figure 80). Il sera aussi possible d'utiliser les tapis de nanofils alignés comme électrodes nanostructurées de cellules solaires hybrides à concepts mixtes, associant des colorants organiques variés et des électrolytes solides originaux (non absorbants ou absorbants).

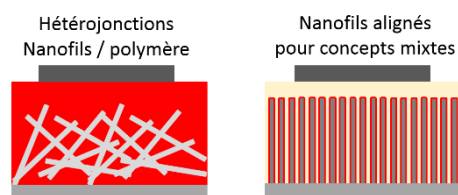


Figure 80 – Dispositifs PV à nanofils de ZnO

Les performances photovoltaïques des systèmes à base de ZnO restant modérées, il sera aussi envisagé la croissance de nanostructures à base de TiO<sub>2</sub>, voire à base d'autres matériaux d'intérêt pour l'application visée. On peut notamment mentionner l'utilisation de matériaux innovants de type oxydes de pérovskites, potentiellement stables, dont le partenaire **SPCTS** possède une bonne expertise (**Pierre-Marie Geffroy, Pascal Marchet**). On note qu'une collaboration pilotée par Sylvain Vedraine (MCF au



sein de l'équipe Optoélectronique Plastique d'XLIM) est d'ores et déjà en cours sur les aspects matériaux pérovskites avec le SPCTS. Notamment, un cahier des charges des propriétés physiques adaptées à l'application photovoltaïque est discuté, permettant de rationaliser la synthèse de matériaux potentiellement d'intérêt pour l'application.

- **Micro-sources piézoélectriques.** Comme discuté dans la section précédente, les nanofils de ZnO sont largement utilisés pour la récupération d'énergie *via* la conversion piézoélectrique de l'énergie mécanique environnante. Le système modèle repose ainsi sur l'utilisation de nanofils de ZnO alignés sur un substrat [427], puis infiltrés par un polymère diélectrique (PMMA) permettant la polarisation de la couche active suite à l'action d'une déformation du matériau (Figure 81). L'intérêt des nanofils dans ce cas correspond à la possibilité de générer une réponse sous l'action de très faibles perturbations, tout en gardant la possibilité de moduler la fréquence de résonance du système de quelques Hz à quelques MHz [384].

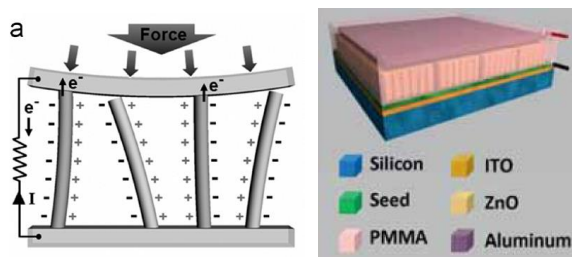


Figure 81 – Dispositif piézoélectrique de récupération d'énergie mécanique à base de nanofil de ZnO (G. Zhu et al., Nano Letters 12 (2012) 3086).

Dans ce contexte, je propose l'implémentation de solutions de récupération d'énergie basées sur ce concept, à l'aide des nanofils alignés synthétisés au laboratoire. Les enjeux principaux concernent le développement de substrats de croissance adaptés à l'application (utilisation de substrats Si/ITO ou saphire/FTO) et le contrôle fin de la morphologie des nanofils permettant l'association efficace avec une matrice polymère.

#### b) Micro-sources photovoltaïques à base de matériaux pérovskites

Afin de maximiser la densité volumique d'énergie récupérée, et compte-tenu de mon expérience des dispositifs photovoltaïques, je propose aussi **l'intégration de matériaux pérovskites hybrides pour le développement de dispositifs à récupération d'énergie efficaces**. Ce projet repose principalement sur l'état de l'art actuel lié au photovoltaïque hybride et aux matériaux pérovskites hybrides méthylamonium/métal-halogène (par exemple  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ), qui ont permis de passer la barre des 20% de rendement de conversion de puissance en 2014 [95]. De telles performances surpassent les rendements records des filières organiques ou sensibilisées à colorants, et permettent de réduire la taille des dispositifs de récupération, facilitant ainsi leur intégration.

Bien que les matériaux pérovskites utilisés présentent toujours certaines limitations qu'il conviendra de lever (stabilité, utilisation d'éléments lourds), ces hauts rendements suggèrent naturellement une application pour les dispositifs à récupération d'énergie. Étonnamment, aucune démonstration pour cette application n'a encore été reportée.

Un des aspects supplémentaires permettant d'envisager l'utilisation des pérovskites hybrides pour la récupération d'énergie concerne la possibilité d'utiliser des **procédés d'impression** en

conditions ambiantes compatibles avec l'observation de hauts rendements [428]. Des cellules solaires incorporant un matériau pérovskite ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) imprimé par jet d'encre en conditions ambiantes ont ainsi démontré des rendements moyens supérieurs à 11% [429]. Cette facilité de mise en forme est un atout pour le développement de capteurs autonomes bas coûts, élaborés par exemple sur des substrats flexibles, et donc facilement intégrables en conditions d'utilisation (déploiement aisé, poids réduit).

Ces développements s'appuieront sur les travaux préliminaires menés au laboratoire sur la fabrication de dispositifs à base de pérovskites hybrides, pour des applications photovoltaïques et de positionnement (thèse 2014-2017 financée par la DGA).

### c) Intégration des micro-sources et hybridation

Finalement, je propose ma **contribution dans l'intégration raisonnée** des différentes structures élaborées pour la récupération d'énergie. Il sera possible de m'appuyer sur la feuille de route de la thématique « Réseaux de capteurs » du LABEX, qui prévoit notamment la fabrication d'un démonstrateur fonctionnel au terme du projet. Notamment, il conviendra de coupler la micro-source avec le dispositif de stockage (à l'étude à partir de 2015 dans le cadre de la bourse de thèse fléchée, commune à XLIM et au SPCTS), et de les intégrer au capteur. Les technologies d'intégration devront être compatibles avec celles utilisées pour la fabrication des capteurs, et différentes voies pourront alors être explorées. Les **solutions technologiques bas coût, directement transposables à des procédés industriels, seront envisagées prioritairement**. L'impression jet d'encre pourrait dans ce contexte être une solution pertinente, et des **couplages avec les industriels locaux** avec lesquels l'équipe entretient de fortes relations dans le domaine du photovoltaïque organique (**Céradrop, Disasolar, Isorg**) pourront être initiés.

A plus long terme, nous chercherons plus spécifiquement à **exploiter toute forme d'énergie récupérable dans le milieu ambiant** (photonique, thermique, chimique, mécanique). Il sera aussi intéressant de chercher à **exploiter plus largement les matériaux organiques et hybrides présentant des propriétés thermoélectriques intéressantes**. L'équipe dispose à ce titre d'une expertise spécifique concernant la caractérisation du pouvoir thermoélectrique (mesure du coefficient Seebeck en fonction de la température) de matériaux organiques originaux [430, 431]. Une thèse (Salim Ferhat) encadrée par Bruno Lucas de l'équipe et impliquant EDF est actuellement en cours au laboratoire depuis Octobre 2014.

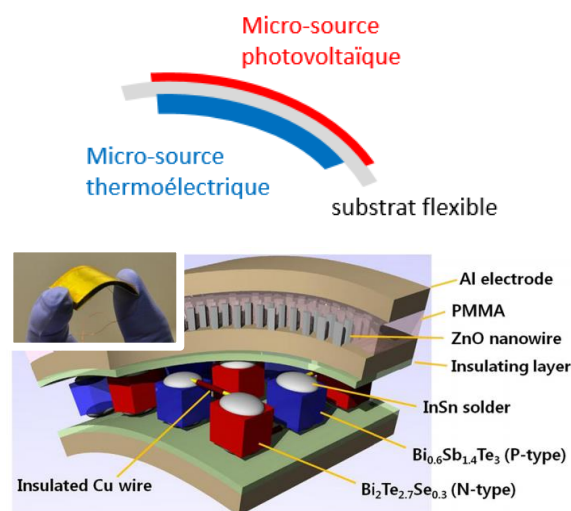


Figure 82 – En haut : Structure simplifiée d'un dispositif hybride flexible de récupération d'énergie.

En bas : Structure d'un dispositif hybride de récupération d'énergie thermique et mécanique (S. Lee et al., *Nano Energy* 2 (2013) 817).

De même, l'utilisation de **solutions hybrides de récupération d'énergie**, couplant plusieurs mécanismes de conversion, seront abordés (Figure 82). Dans ce contexte, l'utilisation de nanofils de ZnO présente de fortes potentialités. Alors qu'un nombre modéré de démonstrations sont reportées dans la littérature [432-435], des solutions hybrides intégrées sur substrats flexibles paraissent encore prometteuses (Figure 82).

### III.3. Communications optiques sans fils

Je propose finalement une dernière perspective à mon travail de recherche. Cette dernière s'appuie en partie sur les compétences de l'équipe Optoélectronique Plastique d'XLIM dans le domaine des diodes électroluminescentes organiques (OLED). Bien que moins active dans cette thématique depuis quelques années, l'équipe démontre un savoir-faire reconnu dans le domaine des dépôts assistés par faisceau d'ions (IBAD) [436, 437] pour la fabrication de couches actives et de cathodes métalliques aux propriétés physiques améliorées [438, 439], conduisant notamment à des durées de vie largement optimisées [438, 439]. On note aussi une activité dédiée aux phototransistors organiques [440, 441], relativement originale dans le paysage international.

De plus, depuis plus d'une trentaine d'année, l'IRCOM (partie Electronique Optique intégrée à l'institut XLIM en 2006) démontre de fortes compétences dans les domaines des télécommunications et des circuits hautes fréquences, et des protocoles de communications. Notamment **l'équipe ESTE** (Etude de Systèmes de Télécommunication de l'ENSIL) au sein du **département C2S2** (Composants Circuits Signaux et Systèmes Hautes Fréquences) est spécialisée dans le bilan de communication numérique sans fil. Dans le cadre du LABEX SIGMA-LIM, cette compétence est largement exploitée pour la thématique des réseaux de capteurs (voir section précédente). En particulier, il est envisagé l'étude et l'implémentation de solutions de communications optiques sans fils afin de pallier aux inconvénients des communications radiofréquences conventionnelles. Le domaine des télécommunications sans fils a vu ces dernières années l'émergence des solutions optiques ou *visible light communications* (VLC). L'un des standard issus de ces avancées correspond au Li-Fi ou « *light fidelity* », qui vise à exploiter le spectre électromagnétique du domaine visible pour la transmission de l'information à courte portée (quelques dizaines de mètres) [442, 443]. Particulièrement adapté aux applications en intérieur, le Li-Fi repose sur la modulation d'amplitude des sources de lumières, suivant un protocole spécifique. Le Li-Fi est ainsi l'« extension optique » du Wi-Fi, basé lui sur la transmission par ondes radios, et promet un certain nombre d'avantages par rapport aux technologies sans fils classiques :



Figure 83 – Illustration de la technologie Li-Fi (purelifi.com, Edinburgh, UK)

- Une bande de fréquence entièrement libre
- Pas d'interférences avec les ondes électromagnétiques
- Pas d'effets sur la santé
- Transmission à très hauts débits (plusieurs Gbits/s pour la technologie LED)
- Sécurité des données
- Support important de la technologie LED pour l'éclairage (technologie peu invasive)

Le domaine du Li-Fi, initialement proposé notamment par le professeur Harald Haas de l'Université d'Edinburgh (UK), s'appuie principalement sur les sources à LED, qui seules permettent une modulation d'amplitude rapide adaptée. Ainsi, son développement accompagne le marché de l'éclairage, et la plupart des acteurs industriels mondiaux commencent à commercialiser aujourd'hui les premières solutions : exemple de la société PureLIFI au Royaume-Uni ou LUCIOM en France, issue de la compagnie NXP semi-conducteur et partenaire du CEA-LETI pour cette application. On note aussi la contribution de la société OLEDCOMM, basée en France, qui depuis 2007 participe activement au développement de la technologie Li-Fi à base de solutions commerciales d'éclairage par LED.

La technologie repose ainsi sur l'usage double des sources lumineuses pour l'éclairage et la transmission de données [444, 445]. Pour ce faire, une modulation optique efficace est nécessaire, plaçant les systèmes d'éclairages à LED en bonne position pour cette application en raison de leur faible coût et de leurs temps de commutation réduits. Néanmoins, une contrainte importante réside dans la nécessité d'utiliser une lumière blanche (*white LED ou WLED*), adaptée à l'éclairage, et de la moduler de façon rapide afin de permettre une transmission de données avec des débits importants. Cette condition est une contrainte forte dans le domaine des LEDs inorganiques blanches puisqu'elles sont généralement basées sur une LED bleue au nitrure de gallium (GaN) couplée à une couche phosphorescente réémettant une partie de la lumière émise dans les longueurs d'onde plus longues, incompatible avec des temps de commutation courts. Récemment, des communications ultrarapides ( $> \text{Gbit/s}$ ) ont été néanmoins démontrées à l'aide de LEDs au GaN associées à une couche de polymère fluorescent présentant une cinétique de photoluminescence plus courte [445, 446]. Ces travaux montrent l'intérêt des matériaux organiques pour cette application, puisqu'ils présentent souvent des déclin de photoluminescence plus courts ( $\sim 1 \text{ ns}$ ) que les matériaux inorganiques et utilisent des procédés de dépôts potentiellement bas coûts. En parallèle, quelques travaux suggèrent la possibilité d'utiliser des LED organiques pour les VLC [447, 448], bien que peu de démonstrations soient reportées dans la littérature. Le temps de réponse d'une OLED peut s'exprimer, en première approximation, comme la fréquence de coupure liée à la limitation RC du dispositif vu comme un filtre passe-bas [447]. La capacité  $C$  impliquée est la capacité planaire du dispositif, qui est donc proportionnelle à la permittivité diélectrique de la couche active, à la surface du dispositif, et inversement proportionnelle à son épaisseur. En conséquence, une fréquence de coupure élevée nécessite une petite surface active, souvent incompatible avec l'éclairage efficace d'une pièce. Aussi, une vitesse de transmission de données de seulement 20 Mbits/s est actuellement démontrée avec des émetteurs OLED à polymère de petites surfaces actives ( $3.5 \text{ mm}^2$ ) [449]. L'obtention d'une bande passante large étendue à 350kHz a été possible grâce à l'augmentation

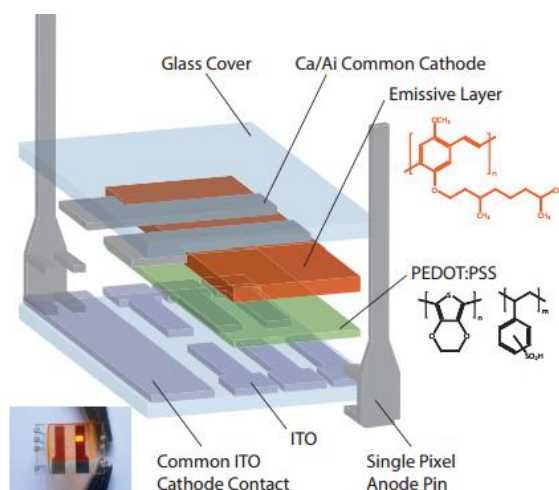


Figure 84 – OLED à base de MDMO-PPV utilisé pour réaliser une communication optique à 20 Mbits/s (P.A. Haigh et al., *IEEE Photonics Technology Letters* 26 (2014) 1975)

des mobilités de porteurs, obtenue par recuit thermique du matériau émetteur utilisé, ici le polymère bien connu MDMO-PPV<sup>5</sup> (voir dispositif Figure 84).

Malgré ces avancées, d'importants développements sont encore à explorer. En particulier, une technologie LED à bas coût, présentant des bandes passantes larges, est encore à démontrer.

Je propose ainsi une **contribution dans le domaine des communications optiques sans fils**, en exploitant de **nouveaux matériaux innovants** d'intérêt comme les **pérovskites hybrides**, et notamment les pérovskites hybrides métal-halogène. Largement exploitées pour leurs propriétés physiques remarquables et leur mise en forme aisée par des procédés en solution, ces dernières ont en effet permis une rupture technologique majeure dans le domaine de la conversion photovoltaïque, comme nous l'avons vu dans les sections précédentes [450]. Ces avancées ont été en partie possibles grâce à des mobilités de porteurs élevées [451, 452], dépendantes des conditions d'élaboration [453], aussi bien pour les électrons que les trous, conduisant à des longueurs de diffusion importantes.

Plus récemment, et de façon largement moins documentée dans la littérature, ces matériaux ont montré de très fortes potentialités pour **l'émission de lumière** [454-457], que ce soit pour l'émission stimulée [458, 459] ou l'électroluminescence [460-463].

Les quelques démonstrations de diodes électroluminescentes de la littérature montrent en effet de fortes potentialités de cette classe de matériaux, en raison de la possibilité de modifier la longueur d'onde d'émission de l'infra-rouge au vert en modifiant la nature des éléments halogènes [461] (Figure 85).

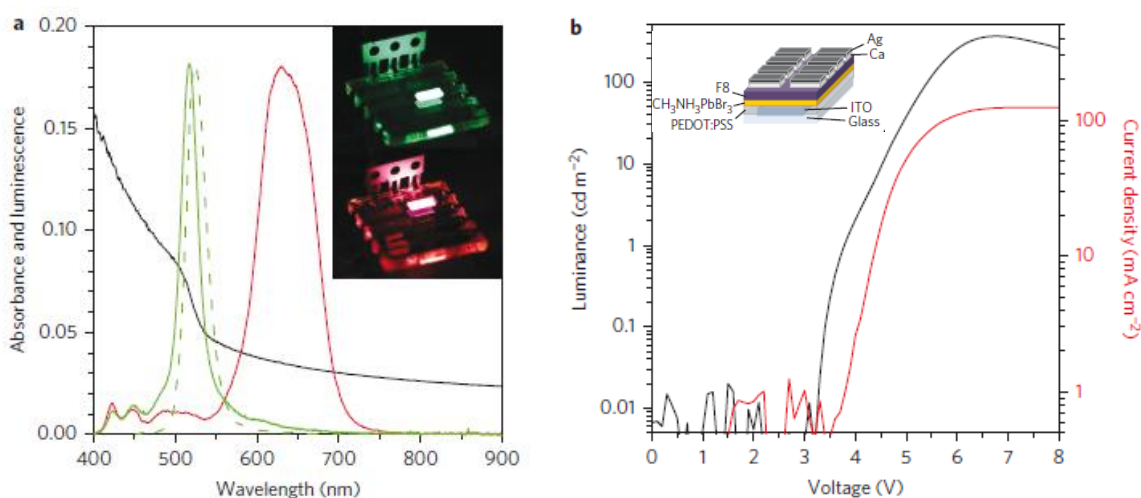


Figure 85 – A gauche : Propriétés optiques des dispositifs LED verts et rouges à pérovskites hybrides. L'insert montre une photographie des LED en fonctionnement en conditions ambiantes. A droite : caractéristiques  $L(V)$  et  $J(V)$  du dispositif à pérovskite vert PeLED. L'insert montre dans ce cas l'architecture du dispositif.

Tiré de Z. K. Tan et al., *Nature nanotechnology* (2014).

Les transitions radiatives dominent alors les mécanismes de recombinaison pour les fortes densités de courant, conduisant à une augmentation de l'émission sous fort régime d'injection. Cette spécificité, qui va à l'opposé des observations habituelles réalisées sur les OLED par exemple, est observée de façon récurrente dans la littérature [463]. De plus, alors que les premières descriptions de dispositifs électroluminescents à base de pérovskites

<sup>5</sup> poly[2-methoxy-5-(3,7-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene]



étaient associées aux basses températures [460, 462, 464], l'émission est dans ce cas démontrée en conditions ambiantes [461], ouvrant la voie à des applications dans de nombreux domaines de l'optoélectronique et des communications optiques.

En 2014, la première démonstration d'émission dans le blanc d'un dispositif à base d'un matériau pérovskite hybride a été reportée [465]. L'originalité de ce travail concerne l'obtention d'une bande d'émission très large induite par photo-excitation dans le proche UV, associée à un déplacement de Stokes très important limitant les phénomènes d'auto-absorption (Figure 86). Ces caractéristiques originales d'émissions sont pour le moment attribuées à des propriétés de volume, contrairement à l'émission large observée pour les nanocristaux de CdSe par exemple, où les états de surface (pièges) jouent un rôle prépondérant [466]. En particulier, il semble que des interactions importantes excitons/phonons puissent expliquer l'émission très large obtenue avec ces pérovskites hybrides 2D. L'utilisation de pérovskites mixtes à base de Br et Cl permet de plus de moduler la température de couleur de l'émission, permettant l'obtention de nuances de blanc adaptées à l'éclairage.

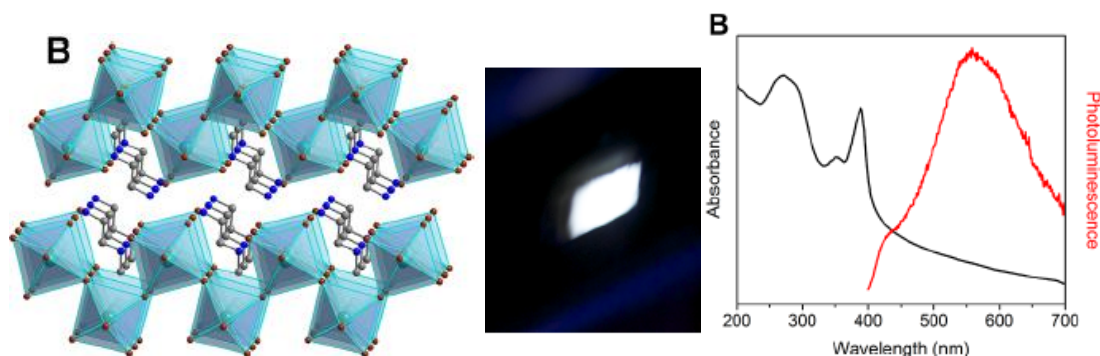


Figure 86 – A gauche : structure de la pérovskite 2D (N-MEDA)<sup>6</sup>[PbBr<sub>4</sub>] présentant une photoluminescence dans le blanc (photographie centrale). A droite : spectres optiques d'absorption et d'émission (excitation à 380nm) du matériau. Issu de E. R. Dohner et al., *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 1718).

Ainsi, j'envisage un **travail sur le développement de composants émetteurs à base de matériaux pérovskites, pour les communications optiques sans fils**. Les fortes mobilités de charges, contrôlées par les conditions d'élaboration, peuvent permettre la démonstration de bandes passantes élevées, compatibles avec les transmissions rapides de données. Il sera intéressant, dans ce contexte, de conforter la collaboration initiée avec les collègues du **SPCTS** concernant le développement de matériaux pérovskites innovants, pour les implémenter dans des dispositifs électroluminescents. Je chercherai aussi à approfondir les collaborations initiées fin 2014 / début 2015 avec les équipes du **SPCTS (Pierre-Marie-Geoffroy, Pascal Marcheix)**, mais aussi de **Jacky Even de l'institut FOTON de Rennes**, d'**Emmanuelle Deleporte, du Laboratoire Aimé Cotton à l'ENS Cachan**, et de **Pierre Audebert (PPSM, ENS Cachan)**, très bien identifiés dans le domaine des matériaux pérovskites, notamment pour leur synthèse [467, 468], la modélisation de leurs propriétés électroniques [469, 470] et la caractérisation de leurs propriétés photo-physiques [468, 471].

<sup>6</sup> N-MEDA = N<sup>1</sup>-methylethane-1,2-diammonium



Je vise en particulier **l'analyse des phénomènes physiques** à la base du fonctionnement des dispositifs : **injection des porteurs et interface avec les électrodes ; transport des charges ; mécanismes de recombinaison et propriétés d'émission**. Pour ce faire, une première phase de ce travail sera initiée en 2015 sous la responsabilité de Rémi Antony (MCF dans l'équipe) et moi-même, visant la **caractérisation d'échantillons et dispositifs modèles** permettant de cerner les matériaux les plus prometteurs et les architectures les mieux adaptées à l'application. Les principales phases de ce travail fondamental concernent donc :

- L'étude systématique des **propriétés de transport électronique** des matériaux (mesure de conductivité, caractéristiques courant-tension, spectroscopie d'impédance)
- L'étude des **propriétés de photoluminescence** des matériaux sous la forme de films minces (mesures des propriétés optiques statiques et temporelles). Collaborations avec les partenaires pour les **caractérisations dynamiques ultra-rapides** (Laboratoire Aimé Cotton, ENS Cachan).
- **Elaboration des dispositifs et travail autour des couches d'interface** (couches ETL, HTL) et leur influence sur le comportement électrique et optique des dispositifs, ainsi que sur leur stabilité.

Il sera aussi important de rechercher les échanges avec les collègues du laboratoire XLIM spécialisés dans les protocoles de communications de type Li-Fi, afin de pouvoir démontrer des solutions technologiques réalistes, **potentiellement élaborées par des technologies d'impression bas cout**. La possibilité **d'évaluer avec eux les performances fréquentielles et les capacités de transmission de données** de nos dispositifs sera dans ce cadre un atout pour l'application visée. Il conviendra très certainement aussi d'évaluer la **stabilité des dispositifs**, afin d'aboutir à des solutions réalistes.

## **Conclusion générale**

Ce travail a permis de dresser le bilan de mes activités de recherche, principalement axées autour des matériaux et dispositifs hybrides pour l'optoélectronique. Les principaux faits marquants de mon activité de recherche concernent ainsi :

- La démonstration de **cellules solaires sensibilisées à colorant à l'état solide à base de  $\text{TiO}_2$  à l'état de l'art**. Ce travail a notamment permis de bien identifier l'équipe Optoélectronique Plastique d'XLIM au sein de la communauté nationale et internationale, aboutissant à un savoir-faire reconnu.
- L'étude de **solutions hybrides innovantes pour la conversion photovoltaïques** : utilisation d'oxydes à faible gap et de nanocomposites à base de nanostructures de carbone.
- L'étude et la validation de **nouveaux matériaux d'intérêt** pour le photovoltaïque hybride (matériaux transporteurs de trous, colorants).
- La contribution à la compréhension des relations entre nano-morphologie de couches actives OPV / propriétés électriques locales / performances photovoltaïques.
- La contribution au développement de nanocomposites polymère/nanotubes de carbone à propriétés de transport de charges améliorées.
- Contribution aux bonnes pratiques de caractérisation optoélectroniques des filières photovoltaïques émergentes.

Au travers des différentes approches que j'ai eu l'occasion d'explorer (hétérojonctions volumiques hybrides, cellules sensibilisées à colorants, composites polymères/nano-objets), j'ai ainsi pu acquérir un ensemble de compétences scientifiques spécifiques, et notamment :

- Une expertise des **Nanotechnologies** (procédés physiques et chimiques en phase vapeur, procédés en solution) appliquées au développement de matériaux et dispositifs hybrides pour l'optoélectronique en général.
- Une expertise concernant la **caractérisation des propriétés physiques** des matériaux organiques, inorganiques et hybrides (propriétés structurales, propriétés électriques, optiques) et la caractérisation optoélectronique des dispositifs, notamment à l'aide de techniques résolues temporellement.
- Une expertise des **processus physiques de volume et d'interface**, impliqués dans les mécanismes de génération de charge au sein des couches actives organiques et hybrides (mécanismes de transport, mécanismes de recombinaison, mécanismes de transferts de charges et d'énergie aux interfaces, etc).

Le projet que je propose de mener à moyen terme s'appuie ainsi naturellement sur ces compétences, tout en exploitant aussi de façon accrue les compétences complémentaires du laboratoire et le contexte scientifique local associé. Cet environnement local est en fait une opportunité pour élargir, au-delà de l'application photovoltaïque, le champ des applications pour lesquelles je serais en mesure d'apporter ma contribution. Notamment, ce contexte local m'amène aujourd'hui à proposer des **activités liées à la récupération d'énergie et aux télécommunications optiques sans fils**. Ces activités exploiteront assez directement mon

**savoir-faire des technologies de mise en forme et de fabrication des matériaux et des dispositifs**, et me permettront de **mettre à profit certaines méthodes de caractérisation avancées encore à approfondir**. Notamment, l'étude des propriétés de photoluminescence des matériaux semi-conducteurs d'intérêt, en régime continu et temporel à l'aide du spectromètre nouvellement acquis, constituera une part importante de mon investissement. De même, des efforts sont encore à fournir dans la modélisation électrique des dispositifs pour exploiter de façon plus complète la caractérisation effectuée par spectroscopie d'impédance au laboratoire. Ces éléments permettront vraisemblablement d'aider au développement de ces nouvelles thématiques, en **s'appuyant sur des systèmes modèles adaptés à la mise en évidence des phénomènes visés**. Ce dernier aspect est particulièrement important et doit continuer à constituer le cœur de métier de mon activité au laboratoire.

Ce bilan est aussi pour moi l'occasion de souligner la **très forte pluridisciplinarité** d'un travail dédié au développement de **matériaux et dispositifs hybrides**. Ce domaine, à la croisée des mondes de la Physique du Solide, de l'Electronique Moléculaire, de la Physico-chimie, et de l'Optoélectronique en général, est propice à l'ouverture vers des communautés à la fois différentes et complémentaires, où Chimistes, Physiciens, Electroniciens, Théoriciens et expérimentateurs se côtoient. Cet environnement favorise l'émergence de nouvelles problématiques qui promettent des développements originaux pour un grand nombre d'applications, dans des domaines très larges. Bénéficiant de procédés de fabrication relativement bas coûts et présentant un impact environnemental réduit, il est à parier que les matériaux et composants hybrides apporteront encore leurs lots de découvertes à l'avenir, me permettant des contributions je l'espère originales et utiles.

# Annexes



## Annexe 1 – Publications marquantes

- 1) Concernant le développement d'hétérojonctions en volume hybrides polymère/nanocristaux, mon implication dans les procédures d'échanges de ligands et la caractérisation photo-physique des dispositifs :  
**J. Bouclé**, S. Chyla, M. S. P. Shaffer, J. R. Durrant, D. D. C. Bradley and J. Nelson, « Hybrid Solar Cells from the Blend of Poly(3-hexylthiophene) and ligand-capped TiO<sub>2</sub> Nanorods », *Adv. Func. Mater.* **18** (2008) 622-633
- 2) Concernant la première démonstration de cellules solaires hybrides sensibilisées à colorant à l'état solide au laboratoire (ici à partir de ZnO) et les premières validations du procédé de fabrication des couches poreuses d'oxyde métallique :  
**M. Boucharef**, C. Di Bin, M. S. Boumaza, H. J. Snaith, B. Ratier, **J. Bouclé**, « Solid State Dye-Sensitized Solar Cells based on ZnO nanocrystals », *Nanotechnology* **21** (2010) 205203
- 3) Concernant la première démonstration de performances photovoltaïques à l'état de l'art pour les nanocristaux de TiO<sub>2</sub> synthétisés par l'équipe du CEA de Saclay, et l'utilisation d'une stratégie innovante de mesure du taux de remplissage du verre moléculaire :  
**H. Melhem**, P. Simon, L. Beouch, F. Goubard, M. Boucharef, C. Di Bin, Y. Leconte, B. Ratier, N. Herlin-Boime, **J. Bouclé**, « TiO<sub>2</sub> nanocrystals synthesized by Laser Pyrolysis for the Up-Scaling of Efficient Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells », *Advanced Energy Materials* **1** (2011) 908-916
- 4) Concernant l'état de l'art des approches hybrides à l'état solide pour le photovoltaïque à partir d'oxydes métalliques (TiO<sub>2</sub> et ZnO), et la discussion autour des concepts mixtes :  
**J. Bouclé** and Jörg Ackermann, "Solid-state dye-sensitized and bulk heterojunction solar cells using TiO<sub>2</sub> and ZnO nanostructures: recent progress and new concepts at the borderline", *Polymer International* **61** (2012) 355-373
- 5) Concernant l'utilisation de nanocristaux de TiO<sub>2</sub> dopés à l'azote absorbant dans le visible, la caractérisation avancée des matériaux, leur modélisation par des approches de type « clusters », et la discussion des mécanismes possibles de génération de charges associés :  
**H. Melhem**, P. Simon, J. Wang, C. Di Bin, B. Ratier, Y. Leconte, N. Herlin-Boime, M. Malgorzata-Janusik, A. Kassiba, **J. Bouclé**, "Direct photocurrent generation from nitrogen doped TiO<sub>2</sub> electrodes in solid-state dye-sensitized solar cells: towards optically-active metal oxides for photovoltaic applications", *Solar Energy Materials & Solar Cells* **117** (2013) 624-631
- 6) Concernant le développement d'une approche en solution pour l'élaboration de composites polymères conjugués/nanotubes de carbone et l'étude de leurs propriétés de transport :  
**J. Marzouk**, B. Lucas, T. Trigaud, A. Pothier, **J. Bouclé**, B. Ratier, "Simple strategy to tune the charge transport properties of conjugated polymer / carbon nanotube composites using an electric field assisted deposition technique", *Polymer International* **63** (2014) 1378-1386
- 7) Concernant l'utilisation de composites TiO<sub>2</sub>/nanotubes de carbone pour le photovoltaïque hybride (cellules sensibilisées à l'état solide) :  
**J. Wang**, Y. Lin, M. Pinault, A. Filoramo, M. Fabert, B. Ratier, **J. Bouclé**, N. Herlin-Boime, "Single-Step Preparation of TiO<sub>2</sub>/MWCNT Nanohybrid Materials by Laser Pyrolysis and Application to Efficient Photovoltaic Energy Conversion", *ACS Applied Materials & Interfaces* (2015), DOI : 10.1021/am507179c





## Annexe 2 – Liste complète des publications

Summary of scientific publications on the 17 mars 2015

<a href="#">International journal articles</a>	27
<a href="#">Book chapters and books</a>	2
<a href="#">Conference Papers and Proceedings</a> (peer reviewed)	7
<a href="#">Communications (National and International Conferences)</a>	62
<a href="#">Communications during workshops / Miscellaneous</a>	22

### **Accepted/Submitted Publications and patents:**

1. « Procédé de synthèse de nanocomposites TiO<sub>2</sub> nanotubes », Patent deposited on the 15th July 2014, FR1456802
2. B. Louahem M'Sabah, M. Boucharef, J. Warnan, Y. Pellegrin, E. Blart, B. Lucas, F. Odobel, **J. Bouclé**, "Amplification of Light Collection in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells via Antenna Effect through Supramolecular Assembly", submitted to Phys. Chem. Chem. Phys., December 2014

### **Published Journal Articles (international peer-reviewed journals):**

1. J. Wang, Y. Lin, M. Pinault, A. Filoramo, M. Fabert, B. Ratier, **J. Bouclé**, N. Herlin-Boime, "[Single-Step Preparation of TiO<sub>2</sub>/MWCNT Nanohybrid Materials by Laser Pyrolysis and Application to Efficient Photovoltaic Energy Conversion](#)", ACS Applied Materials & Interfaces (2015), doi : 10.1021/am507179c
2. R. Lygaitis, J. V. Gražulevičius, B. Schmaltz, M. Degbia, F. Tran Van, P. Strohrriegl, V. Jankauskas, **J. Bouclé**, "[Star-Shaped Triphenylamine-Based Molecular Glasses For Solid State DSSC Application](#)", Synthetic Metals **195** (2014) 328-334
3. M. Makowska-Janusik, O. Gladii, A. Kassiba, **J. Bouclé**, N. Herlin-Boime, "[Cluster Approach To Model Titanium Dioxide as Isolated or Organic Dye Sensitized Nanoobjects](#)", J. Phys. Chem. C **118** (2014) 6009-6018
4. H. Muguerra, G. Berthoux, W. Z. N. Yahya, Y. Kervella, V. Ivanova, **J. Bouclé**, R. Demadrille, "[Electrodeposited ZnO Nanowires as Photoelectrode in Solid-State Organic Dye-Sensitized Solar Cells](#)", Phys. Chem. Chem. Phys. **16** (2014) 7472-7480
5. M. Degbia, B. Schmaltz, **J. Bouclé**, J. V. Grazulevicius, F. Tran Van, "[Carbazole Based Hole Transporting Materials For Solid State DssC : Role Of The Methoxy Groups](#)", Polymer International **63** (2014) 1387-1393
6. J. Marzouk, B. Lucas, T. Trigaud, A. Pothier, **J. Bouclé**, B. Ratier, "[Simple strategy to tune the charge transport properties of conjugated polymer / carbon nanotube composites using an electric field assisted deposition technique](#)", Polymer International **63** (2014) 1378-1386
7. A. Michaleviciute, M. Degbia, A. Tomkeviciene, B. Schmaltz, E. Gurskyte, J. Vidas Grazulevicius, **J. Bouclé**, F. Tran-Van, "[Star-shaped carbazole derivative based efficient solid-state dye sensitized solar cell](#)", The Journal of Power Sources **253** (2014) 230-238
8. G. Puckyte, B. Schmaltz, A. Tomkeviciene, M. Degbia, J. V. Grazulevicius, H. Melhem, **J. Bouclé**, F. Tran Van, "[Carbazole-based molecular glasses for efficient solid-state dye-sensitized solar cells](#)", The Journal of Power Sources **233** (2013) 86-92
9. H. Melhem, P. Simon, J. Wang, C. Di Bin, B. Ratier, Y. Leconte, N. Herlin-Boime, M. Malgorzata-Janusik, A. Kassiba, **J. Bouclé**, "[Direct photocurrent generation from nitrogen doped TiO<sub>2</sub> electrodes in solid-state](#)

- [\*dye-sensitized solar cells: towards optically-active metal oxides for photovoltaic applications\*](#)”, Solar Energy Materials & Solar Cells **117** (2013) 624-631
10. A. Tomkeviciene, G. Puckyte, J. V. Grazulevicius, M. Degbia, F. Tran-Van, B. Schmaltz, V. Jankauskas, **J. Bouclé**, [\*“Diphenylamino-substituted derivatives of 9-phenylcarbazole as glass-forming hole-transporting materials for solid state dye sensitized solar cells”\*](#), Synthetic Metals **162** (2012) 1997-2004.
  11. **J. Bouclé** and Jörg Ackermann, [\*“Solid-state dye-sensitized and bulk heterojunction solar cells using TiO<sub>2</sub> and ZnO nanostructures: recent progress and new concepts at the borderline”\*](#), Polymer International **61** (2012) 355-373
  12. H. Melhem, P. Simon, L. Beouch, F. Goubard, M. Boucharef, C. Di Bin, Y. Leconte, B. Ratier, N. Herlin-Boime, **J. Bouclé**, [\*« TiO<sub>2</sub> nanocrystals synthesized by Laser Pyrolysis for the Up-Scaling of Efficient Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells »\*](#), Advanced Energy Materials **1** (2011) 908-916
  13. A. Said, G. Poize, C. Martini, D. Ferry, W. Marine, S. Giorgio, F. Fages, J. Hocq, **J. Bouclé**, J. Nelson, J. Durrant, J. Ackermann, [\*« Effect of porphyrin grafting on the performance of bulk heterojunction solar cells based on P3HT and ZnO nanorods »\*](#), J. Phys. Chem.C **114** (2010) 11273
  14. M. Boucharef, C. Di Bin, M. S. Boumaza, Henry J. Snaith, B. Ratier, **J. Bouclé**, [\*« Solid State Dye-Sensitized Solar Cells based on ZnO nanocrystals »\*](#), Nanotechnology **21** (2010) 205203
  15. **J. Bouclé**, H. J. Snaith, N. C. Greenham, [\*“A Simple Approach to Hybrid Polymer/Porous Metal Oxide Solar Cells from Solution-Processed ZnO Nanocrystals”\*](#), J. Phys. Chem. C. **114** (2010) 3664-3674
  16. A. El Amrani, F. Hijazi, B. Lucas, **J. Bouclé**, M. Aldissi, [\*« Electronic transport and optical properties of thin oxide films »\*](#), Thin Solid Films **518** (2010) 4582-4585
  17. R. Radbeh, E. Parbaile, **J. Bouclé**, C. Di Bin, A. Moliton, V. Coudert, F. Rossignol, B. Ratier [\*« Nanoscale Control of the Network Morphology of High Efficiency Polymer Solar Cells by the use of high material concentration in the liquid phase »\*](#), Nanotechnology **21** (2010) 035201
  18. **J. Bouclé**, S. Chyla, M. S. P. Shaffer, J. R. Durrant, D. D. C. Bradley and J. Nelson, [\*« Hybrid Solar Cells from the Blend of Poly\(3-hexylthiophene\) and ligand-capped TiO<sub>2</sub> Nanorods »\*](#), Adv. Func. Mater. **18** (2008) 622-633
  19. **J. Bouclé**, S. Chyla, M. S. P. Shaffer, J. R. Durrant, D. D. C. Bradley, J. Nelson, [\*« Hybrid Bulk Heterojunction Solar cells based on blends of TiO<sub>2</sub> nanorods and P3HT »\*](#), C. R. Physique **9** (2008) 110-118
  20. **J. Bouclé**, P. Ravirajan and J. Nelson, [\*« Hybrid polymer / metal oxide thin films for photovoltaic applications »\*](#), J. Mater. Chem. **17** (2007) 3141-3153
  21. **J. Bouclé**, A. Kassiba, M. Makowska-Janusik, N. Herlin-Boime, C. Reynaud, A. Desert, A. Bulou, J. Sanetra, A. A. Pud and S. Kodjikian, [\*« Linear electro-optical behaviour of hybrid nanocomposites based on silicon carbide nanocrystals and polymer matrices »\*](#), Phys. Rev. B **74** (2006) 205417.1-10
- Note:** Article selected and published online by “The Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology » (American Physical Society), [Volume 14 Issue 22](#), November (2006)
22. **J. Bouclé**, N. Herlin-Boime, A. Kassiba, [\*« Influence of silicon and carbon excesses on the aqueous dispersion of SiC nanocrystals for optical application »\*](#), Journal of Nanoparticles Research **7** (2005) 275-285
  23. M. Makowska-Janusik, A. Kassiba, **J. Bouclé**, J-F. Bardeau, S. Kodjikian, A. Desert, [\*“Vibrational density of states in silicon carbide nanoparticles : experiments and numerical simulations”\*](#), J. Phys.: Condens. Matter **17** (2005) 5101-5110

24. **J. Bouclé**, A. Kassiba, I.V. Kityk, M. Makowska-Janusik, J. Sanetra, N. Herlin-Boime, A. Bulou, S. Kodjikian, « [Electrooptic phenomena in guest-host PMMA-SiC nanocrystals](#) », Optics Communications **246** (2005) 415-420
25. **J. Bouclé**, A. Kassiba, J. Emery, I.V. Kityk, M. Makowska-Janusik, J. Sanetra, N. Herlin-Boime and M. Mayne, « [Local electrooptic effect at the SiC large-sized nanocrystallites incorporated in polymer matrices](#) », Physics Letters A **302** (2002) 196-202
26. A. Kassiba, M. Makowska-Janusik, **J. Bouclé**, J.F. Bardeau, A. Bulou, N. Herlin-Boime, « [Photoluminescence features on the Raman spectra of quasisubstoichiometric SiC nanoparticles : Experimental and numerical simulations](#) », Phys. Rev. B **66** (2002) 155317.1-7
27. I.V. Kityk, **J. Bouclé**, A. Kassiba, « [Contribution of hexagonal-like structure to the nonlinear optics in large sized SiC nanocrystallites](#) », Nonlinear Optics (Mlc) Section B **28** (2001) 291-305

#### **Book chapters and books**

1. **J. Bouclé**, N. Herlin Boime, A. Kassiba, « [Composites polymère/nanocristaux pour la modulation électro-optique : Ou quand les nanocristaux commandent à la lumière...](#) », Ouvrage n°ISBN 978-3-8381-8924-6, Presses académiques Francophones, 2012
2. B. Ratier, **J. Bouclé**, G. Boloma, F. Rossignol, V. Coudert, « *Morphology Control at the Nanoscale of Polymer Composites for Organic Solar Cells* », Book Chapter in « [Advances in Nanodevices and Nanofabrication](#) » (Selected Publications from Symposium Nanodevices and Nanofabrication in ICMAT2011), Edited by Qing Zhang and W.I. Milne, Copyright © **2012** Pan Stanford Publishing Pte. Ltd. ISBN 978-981-4364-54-6 (Hardcover), 978-981-4364-55-3 (eBook)

#### **Conference Papers and Proceedings (peer-reviewed)**

1. M. Degbia, B. Schmaltz, F. Tran Van, H. Melhem, **J. Bouclé**, A. Tomkeviciene, J.V. Grazulevicius, « [Comparative study of 2,7 versus 3,6 disubstituted carbazole as hole transporting materials in solid state DSSC](#) », 2012 IEEE International Semiconductor Conference Dresden-Grenoble, ISCDG 2012, Grenoble, art. no. 6360014 (2012) 211-214
2. A. Kassiba, M. Makowska-Janusik, **J. Bouclé**, N. Errien, « *Hybrid nanocomposites based on silicon carbide: Electronic and electro-optical investigations* », Global Journal of Physical Chemistry **2** (2011) 149-156
3. H. Melhem, C. Di Bin, P. Simon, Y. Leconte, N. Herlin-Boime, B. Ratier, and **J. Bouclé**, « [Laser Pyrolysis for up-scaling the porous TiO2 photocathodes in Nanocrystalline Solid-State Dye-sensitized Solar Cells](#) », Electronics Convention Proceedings, "Large-area, Organic and Printed Electronics Convention" – LOPEC (2010)
4. A. Kassiba, **J. Bouclé**, M. Makowska-Janusik, N. Errien, « [Some fundamental and applicative properties of \[polymer/nano-SiC\] hybrid nanocomposites](#) », Journal of Physics: Conference series **79** (2007) 012002
5. M. Makowska-Janusik, A. Kassiba, G. Failleau and **J. Bouclé**, « [Interface effects on the NLO properties of guest-host materials](#) », Materials Science Poland **24**(4) (2006) 891-900
6. **J. Bouclé**, A. Kassiba, I.V. Kityk, N. Herlin-Boime, J. Sanetra, M. Makowska-Janusik and C. Reynaud, « [Linear electro-optical effects in the Hybrid Matrices polymer/SiC Nanocrystals](#) », Solid State Phenomena **94** (2003) 115-124
7. A. Kassiba, M. Makowska-Janusik, **J. Bouclé**, J.F. Bardeau, A. Bulou, N. Herlin-Boime, M. Mayne, X. Armand, « [Stoichiometry and interface effects on the electronic and optical properties of SiC nanoparticles](#) », Diamond and Related Materials **11** (2002) 1243-1247

**Communications during international and national conferences <sup>7</sup> :**

1. \* **J. Bouclé**, « *Bonnes pratiques de mesure des performances de cellules photovoltaïque* », Présentation orale invitée, 4<sup>ème</sup> édition des Journées Nationales du Photovoltaïque (JNPV), 2 – 5 Décembre 2014, Dourdan, France
2. \* J. Wang, M. Pinault, A. Habert, A. Filoramo, B. Ratier, **J. Bouclé**, N. Herlin Boime, “*Elaboration of TiO<sub>2</sub>/MWCNT (Multiwall Carbon Nanotubes) Nanocomposites by Laser Pyrolysis and Their Application in Solid State Dye Sensitized Solar Cells*”, 2014 MRS Fall Meeting, Nov. 20 – Dec. 5, Boston, USA
3. \* G. Sini, T.-T. Bui, X. Sallenave, C. Plesse, L. Beouch, P.-H. Aubert, H. Melhem, **J. Bouclé**, F. Goubard, “*Revisiting the screening effect in dye sensitized solar cells*”, Baltic Polymer Symposium 2014 (BPS 2014), September 24-26 (2014), Laulasmaa, Estonia
4. \* J. Wang, Y. Lin, A. Habert, M. Pinault, A. Filoramo, B. Ratier, **J. Bouclé**, N. Herlin-Boime, “*Elaboration of TiO<sub>2</sub>/MWCNT (Multiwall Carbon Nanotubes) Nanocomposites and Their Application in Solid State Dye Sensitized Solar Cells*”, XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014), July 13-18, 2014 Moscow, Russia
5. B. Louahem M'Sabah, M. Boucharef, J. Warnan, T. M. Kraft, B. Ratier, B. Lucas, F. Odobel, **J. Bouclé**, “*Multistep charge transfer by antenna effect in solid state dye sensitized solar cells*” ICSM 2014, 30 June – 5 July 2014, Turku, Finland
6. \* J. Marzouk, A. Pothier, **J. Bouclé**, B. Ratier, “*An investigation of the influence of carbon nanotubes (CNTs) on the electric properties of polymer nanocomposites using a simple structuration strategy*”, E-MRS 2014 Spring Meeting, May 26 to 30, Lille, France
7. B. Louahem M'Sabah, M. Boucharef, J. Warnan, B. Ratier, B. Lucas, F. Odobel, **J. Bouclé**, “*Multichromophoric sensitizers by antenna effect in solid state dye sensitized solar cells*”, E-MRS 2014 Spring Meeting, May 26 to 30, Lille, France
8. \* J. Wang, Y. Leconte, A. Habert, C. Di Bin, B. Ratier, **J. Bouclé**, N. Herlin-Boime, “*Photovoltaic Application of Titanium Oxide Nanoparticles Synthesized By Laser Pyrolysis*”, The 18th International Conference on Semiconductor Photocatalysis and Solar Energy Conversion (SPASEC-18), 17-21 November 2013, San Diego, California, USA
9. \* M. Aldissi, A. Barbot, M. Schirr Bonnans, M. Raissi, B. Louahem M'Sabah, T. Trigaud, R. Antony, B. Lucas, **J. Bouclé**, B. Ratier, R. Demadrille, “*Nanocomposite Organic and Hybrid Solar Cells*”, Composites at Lake Louise 2013, Engineering Conferences International (ECI), 3-7 November 2013, Fairmont Chateau Lake Louise, Alberta, Canada
10. B. Louahem M'Sabah, G. Berthoux, Y. Kervella, D. Joly, R. Demadrille, **J. Bouclé**, “*Nouveaux colorants organiques pour cellules hybrides sensibilisées à colorant : transposition aux cellules à l'état solide*”, Matériaux et Nanosstructures Pi-Conjuguées (MNPC), 7-11 October 2013, Annecy, France
11. \* B. Schmaltz, M. Degbia, J. Grazulevicius, **J. Bouclé**, F. Tran Van, “*Carbazole-based molecular glasses as an alternative to the standard spiro-OMeTAD for efficient solid-state DSSC*”, Matériaux et Nanosstructures Pi-Conjuguées (MNPC), 7-11 October 2013, Annecy, France
12. L. Beouch, T.T. Bui, X. Sallenave, **J. Bouclé**, F. Tran-Van, F. Goubard, C. Chevrot, « *Verres Moléculaires à base biscarbazole : synthèse, caractérisations et propriétés photovoltaïques* », Matériaux et Nanosstructures Pi-Conjuguées (MNPC), 7-11 October 2013, Annecy, France

---

<sup>7</sup> The “ \* ” states for oral presentation; the underlined author is the presenting author; the “ \* ” states for invited presentation.

13. \* J. Wang, **J. Bouclé**, Y. Leconte, A. Habert, C. Di Bin, B. Ratier, N. Herlin-Boime, “*Photovoltaic application of titanium oxide nanoparticles synthesized by laser pyrolysis*”, International Conference on Nanoscience and Technology ICN+T, 9-13 September 2013, Paris, France
14. \* J. Wang, Y. Leconte, A. Habert, C. Di Bin, B. Ratier, **J. Bouclé**, N. Herlin-Boime, “*Photovoltaic application of titanium oxide nanoparticles synthesized by laser pyrolysis*”, EMRS Spring Meeting, 27-30 May 2013, Strasbourg, France
15. \* **J. Bouclé**, “*Hybrid Organic-Inorganic Photovoltaic Cells : Historical Approaches and New Mixed Concepts*”, Workshop on Organic and Hybrid Photovoltaic Cells : From Molecular Design to Performance Characterization by Scanning Probe Microscopy, 5 Mars 2013, Université de Mons, Belgique
16. \* **J. Bouclé**, « *Etat de l'art sur les DSCs solides et les cellules mixtes BHJ-DSCs* », Présentation orale invitée, 2<sup>ème</sup> édition des Journées Nationales du Photovoltaïque (JNPV), 12-14 Décembre 2012, Chantilly, France
17. \* M. Degbia, B. Schmaltz, G. Puckyte, J. V. Grazulevicius, H. Melhem, **J. Bouclé**, F. Tran Van, « *Verres moléculaires à base de carbazole pour ssDSSC : une alternative au spiro-OMeTAD* », 5<sup>ème</sup> édition congrès Dispositifs Electroniques Organiques (DIELOR), 14-16 Novembre 2012, Limoges, France
18. J. Marzouk, **J. Bouclé**, A. Pothier, B. Ratier, « *Nanocomposites polymères à base de nanotubes de carbone alignés : vers un contrôle fin des propriétés de transport de charges* », 5<sup>ème</sup> édition congrès Dispositifs Electroniques Organiques (DIELOR), 14-16 Novembre 2012, Limoges, France
19. M. Makowska-Janusik, A. Kassiba, **J. Bouclé**, N. Herlin-Boime, “*Cluster approach to the electronic properties modeling of TiO<sub>2</sub> nanocrystals sensitized by doping agents and dye molecules*”, **The XVIII<sup>th</sup> International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, 12 – 15 September 2012, Lviv, Poland**
20. \* H. Melhem, S. Pardis, C. Di Bin, Y. Leconte, B. Ratier, N. Herlin-Boime, M. Makowska-Janusik, A. Kassiba, **J. Bouclé**, “*Nitrogen doping of TiO<sub>2</sub> nanocrystals: impact on electrical and optical properties, and application to photovoltaic energy conversion*”, XXI International Materials Research Congress, Symposium 6A “Organic Materials for Electronics and Photonics”, August 12-17 2012, Cancun, Mexico
21. \* G. Boloma, V. Coudert, F. Rossignol, **J. Bouclé**, B. Ratier, “*Nanoscale morphological study of polymer solar cells by current sensing AFM*”, 5th International Symposium on Flexible Organic Electronics (ISFOE12), 2-5 July 2012, Thessaloniki, Greece
22. H. Melhem, C. Di Bin, B. Ratier, S. Pardis, Y. Leconte, N. Herlin-Boime, M. Makowska-Janusik, A. Kassiba, **J. Bouclé**, “*Influence of N-doping on the properties of TiO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by laser pyrolysis and applications to solid-state dye-sensitized solar cells*”, Photovoltaic technical Conference PVTc 2012, 6 – 8 June, Aix-en-Provence, France
23. \* J. Marzouk, B. Lucas, A. Pothier, **J. Bouclé**, B. Ratier, “*Enhancement of charge mobilities in organic field effect transistors (OFET) using alignment of carbon nanotubes (CNT): application as organic phototransistor*”, European Material Research Society (E-MRS) spring meeting (2012), Symposium H Organic and Hybrid Materials for Flexible Electronics: Properties and Applications, 14-18 May, Strasbourg, France
24. B. Schmaltz, M. Degbia, G. Puckyte, A. Tomkeviciene, J. V. Grazulevicius, H. Melhem, **J. Bouclé**, F. Tran Van, “*New carbazole-based molecular glasses for 3.4% efficient solid-state dye-sensitized solar cells*”, European Material Research Society (E-MRS) spring meeting (2012), Symposium H Organic and Hybrid Materials for Flexible Electronics: Properties and Applications, 14-18 May, Strasbourg, France
25. \* J. Marzouk, A. Pothier, **J. Bouclé**, and B. Ratier, “*Orientation of carbon nanotubes (CNT) in semiconducting polymer hosts using electric fields for optoelectronic applications*”, First Euro-Mediterranean Conference on Materials and Renewable Energies (EMCMRE-11) (2011), November 21<sup>st</sup> - 25<sup>th</sup>, Marrakech, Morocco



26. \* M. Boucharef, M. Boumaza, C. Di Bin, B. Ratier, **J. Bouclé**, « *Utilisation de photocathodes à base de nanocristaux de ZnO synthétisés en solution par voie sol gel dans les Cellules solaires sensibilisées à l'état solide* », International Symposium on Advanced Materials for Optics, Micro-Electronics and Nano-Electronics AMOMEN (2011), 27-29 Octobre, Kénitra, Maroc
27. \* A. Dupuis, A. Rivaton, J.-L. Gardette, G. Boloma, **J. Bouclé**, B. Ratier, « *Influence des paramètres structuraux du P3HT sur la stabilité photochimique et sur l'optimisation des performances des cellules solaires organiques à base de P3HT/PCBM* », Conférences Matériaux et Nanostructures  $\pi$ -conjugués (2011), 3-7 Octobre, Obernai, France
28. G. Boloma, A. Dupuis, V. Coudert, F. Rossignol, A. Rivaton, J.-L. Gardette, **J. Bouclé**, B. Ratier, « *Cellules Solaires Polymère / Fullerène : Peut-on prédire les Paramètres de Fabrication Optimisés en fonction des caractéristiques du Polymère Donneur ?* », Conférences Matériaux et Nanostructures  $\pi$ -conjugués (2011), 3-7 Octobre, Obernai, France
29. J. Marzouk, **J. Bouclé**, A. Pothier, B. Ratier, « *Effet de l'orientation de nanotube de carbone (NTC) sur les propriétés électriques des transistors à base de nano-composite : Polymère – NTC* », Conférences Matériaux et Nanostructures  $\pi$ -conjugués (2011), 3-7 Octobre, Obernai, France
30. \* H. Melhem, P. Simon, C. Di Bin, Y. Leconte, N. Herlin-Boime, B. Ratier, **J. Bouclé**, "New N-doped TiO<sub>2</sub> Nanocrystals synthesized by Laser Pyrolysis for Improved Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells", accepted for oral presentation, Nanoelectronics & Clean Energy, NN11 Conference, 12-15 July 2011, Thessaloniki, Greece
31. \* H. Melhem, P. Simon, C. Di Bin, Y. Leconte, B. Ratier, **J. Bouclé**, N. Herlin-Boime, « Efficient Solid-State Dye-sensitized Solar Cells Elaborated Form Laser Synthesized TiO<sub>2</sub> Nanocrystals », ISOPE (2011), Frontier Energy – Materials for Clean Energy Symposium, June 19-24, Hawaii, USA
32. \* B. Ratier, **J. Bouclé**, G. Boloma, J. Marzouk, F. Rossignol, V. Coudert, E. J. Spadafora, B. Grévin, R. Demadrille, "Morphology Control at the Nanoscale of Polymer Composites for Organic Solar Cells", International Conference on Materials for Advanced Technologies, ICMAT (2011), "Nanodevices and Nanofabrication", 26<sup>th</sup> June – 1<sup>st</sup> July, Suntec, Singapore
33. \* J. Marzouk, **J. Bouclé**, A. Pothier, B. Ratier, « *Alignement de nanotubes de carbone (NTC) sous champ électrique et application aux propriétés de transport de charge dans des nano-composites Polymère – NTC* », Deuxième colloque francophone PLUridisciplinaire sur les Matériaux, l'Environnement et l'Electronique (PLUMEE 2011), Limoges, France, 30 Mai - 1 Juin (2011)
34. \* M. Boucharef, M. Boumaza, C. Di Bin, B. Ratier et **J. Bouclé**, « *Cellules solaires sensibilisées à l'état solide à base de nanocristaux de ZnO synthétisés en solution par voie sol gel* », First International Conference on New Materials and Active Devices (NMCA 2011), 23<sup>rd</sup> – 25<sup>th</sup> May (2011), Oum El-Bouaghi, Algeria
35. A. Dupuis, G. Boloma, A. Rivaton, **J. Bouclé**, J.-L. Gardette, B. Ratier, "Reproducibility issues of polymer solar cells to afford mass production: is it possible ?", IUMRS ICAM 2011 & E-MRS / MRS BILATERAL CONFERENCE on ENERGY, Technical sessions, May 9-13 (2011), Nice, France
36. \* O. Haas, F. Reisdorffer, P. Le Rendu, T. P. Nguyen, **J. Bouclé**, G. Boloma, B. Ratier, "Influence of P3HT:PCBM blend composition on performance of organic photovoltaic devices", European Material Research Society (E-MRS), Spring & Bilateral Conference on Energy, Symposium K, May 9-13 (2011), Nice, France
37. \* N. Herlin-Boime, H. Melhem, P. Simon, C. Di Bin, Y. Leconte, B. Ratier, and **J. Bouclé**, "Solid-State Dye-sensitized Solar Cells based on TiO<sub>2</sub> Nanocrystals synthesized by Laser Pyrolysis", MRS Fall Meeting, 29<sup>th</sup> November – 3<sup>rd</sup> December (2010), Boston, USA

38. \* H. Melhem, P. Simon, C. Di Bin, Y. Leconte, N. Herlin-Boime, B. Ratier, **J. Bouclé**, "Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells based on N-doped TiO<sub>2</sub> Nanocrystals synthesized by Laser Pyrolysis", 5th international meeting on molecular electronics ELECMOL (2010), 6-10 December, Grenoble, France
39. \* **P. Simon**, B. Pignon, B. Miao, H. Melhem, **J. Bouclé**, S. Coste-Leconte, Y. Leconte, B. Bouchet-Fabre, S. Marguet, P. Jegou, C. Di Bin, B. Ratier, N. Herlin-Boime, C. Reynaud, « Titanium oxide nanoparticles synthesized by laser pyrolysis - optical properties and application to photovoltaics and photocatalysis », International Conference on Nanotechnology for Sustainable Energy (2010), July 4-9, Obergurgl, Austria
40. \* **H. Melhem**, C. Di Bin, P. Simon, Y. Leconte, N. Herlin-Boime, B. Ratier, et **J. Bouclé**, « Nanocristaux de TiO<sub>2</sub> Synthétisés par Pyrolyse Laser pour Cellules Solaires Sensibilisées Solides Grandes Surfaces », Dispositifs Electroniques Organiques – DIELOR (2010), 11-13 Octobre 2010, Giens, France
41. **J. Marzouk**, A. Pothier, **J. Bouclé**, et B. Ratier, « Etude diélectrique de la dispersion de nanotubes de carbone (NTC) : application à l'orientation dans une matrice de polymère semi-conducteur (P3HT) », Dispositifs Electroniques Organiques – DIELOR (2010), 11-13 Octobre, Giens, France
42. **G. Boloma**, V. Coudert, F. Rossignol, **J. Bouclé**, et B. Ratier, « Cartographies de photo-courants par Microscopie à Force Atomique Photovoltaïque (AFMP) dans des couches actives des cellules photovoltaïques organiques en hétérojonction volumique à base de P3HT/PCBM », Dispositifs Electroniques Organiques – DIELOR (2010), 11-13 Octobre, Giens, France
43. \* G. Poize, J. Mawyin, P. Atienzar, **J. Bouclé**, J. R. Durrant, J. Nelson, F. Fages, **J. Ackermann**, « L'origine du photo-courant dans des cellules solaires à jonction volumique ZnO:P3HT », Dispositifs Electroniques Organiques – DIELOR (2010), 11-13 Octobre 2010, Giens, France
44. **H. Melhem**, C. Di Bin, P. Simon, Y. Leconte, N. Herlin-Boime, B. Ratier, and **J. Bouclé**, "Efficient Solid-State Dye Sensitized Solar Cells based on TiO<sub>2</sub> Nanocrystals Synthesized by Laser Pyrolysis: use of Organic Dye and Influence of a TiCl<sub>4</sub> Treatment", International Conference on Organic Electronics ICOE (2010), June 22-25, Paris, France
45. **G. Boloma**, V. Coudert, F. Rossignol, **J. Bouclé**, and B. Ratier, "Photocurrent Mapping of Organic Bulk Heterojunction Solar Cells using Conductive Atomic Force Microscopy under Illumination", International Conference on Organic Electronics ICOE (2010), June 22-25, Paris, France
46. \* H. Melhem, C. Di Bin, P. Simon, Y. Leconte, N. Herlin-Boime, B. Ratier, and **J. Bouclé**, « Laser Pyrolysis for up-scaling the porous TiO<sub>2</sub> photocathodes in Nanocrystalline Solid-State Dye-sensitized Solar Cells », Large-area, Organic and Printed Electronics Convention – LOPE-c (2010), 31 May – 2 June, Frankfurt, Germany
47. **M. Boucharef**, M. S. Boumaza, C. Di Bin, B. Ratier, **J. Bouclé**, « Cellules solaires sensibilisées à l'état solide à base de nanocristaux de ZnO synthétisés en solution par voie sol gel », 4<sup>ème</sup> Congrès international Physique des Interactions Rayonnement Matière - PIRM IV (2010), Thème - Energies Renouvelables, 5-7 Avril, Dakhla, Maroc
48. \* H. Melhem, M. Boucharef, C. Di Bin, P. Simon, Y. Leconte, N. Herlin-Boime, B. Ratier and **J. Bouclé**, "Cellules solaires sensibilisées à l'état solide à base de nanocristaux de TiO<sub>2</sub> synthétisés par pyrolyse laser", Matériaux et Nanostructures  $\pi$ -Conjugués 2009 (MNPC'09), Arcachon, 20-23 Octobre (2009), France
49. \* **Y. Leconte**, P. Simon, H. Melhem, B. Miao, B. Pignon, H. Maskrot, **J. Bouclé**, C. Di Bin, S. Coste-Leconte, B. Bouchet-Fabre, P. Jegou, S. Valange, B. Ratier, J. Barrault, N. Herlin-Boime, C. Reynaud, « Versatile Synthesis by Laser Pyrolysis of Various Titanium Oxide Based Nanoparticles: Application to Catalysis, UV Protection and Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells », The 14<sup>th</sup> International Conference on TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Fundamentals and Applications TiO<sub>2</sub>-14 (2009), Niagara Falls, October 5-8, United States of America

50. \* P. Simon, H. Melhem, **J. Bouclé**, C. Di Bin, B. Ratier, B. Pignon, Y. Leconte, B. Miao, S. Coste-Leconte, B. Bouchet-Fabre, P. Jegou, N. Herlin-Boime, C. Reynaud, « *Nanoparticules d'Oxydes de Titane Synthétisées par Pyrolyse Laser : Propriétés Optiques et Structure Electronique* », 10<sup>ème</sup> Journées Francophones des Jeunes Physico-chimistes (2009), 19-22 Octobre, Ambleteuse, France
51. \* B. Ratier, B. Lucas, **J. Bouclé**, A. Moliton, R. Radbeh, M. Chakaroun, "High Performance Organic Solar Cells through Improved Electrode Designs and Active Layer Morphology", The 9<sup>th</sup> International Symposium on Advanced Organic Photonics ISAOP-9 (2009), Shannon, 3-4 September, Ireland
52. F. Hijazi, A. El Amrani, B. Lucas, **J. Bouclé**, M. Aldissi, "Electronic transport and physical properties of metallic oxide films", E-MRS Spring Meeting (2009), Symposium H – Synthesis, Processing and Characterization of nanoscale multi-functional oxide films, Strasbourg, 8-12 June, France
53. **J. Bouclé**, H. Melhem, M. Boucharef, C. Di Bin, P. Simon, Y. Leconte, N. Herlin-Boime, B. Ratier, "Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells based on Metal Oxide Nanocrystals Synthesized from Solution (ZnO) or by Laser Pyrolysis (TiO<sub>2</sub>)", E-MRS Spring Meeting (2009), Symposium A – Mesoscopic Dye Sensitized and Organic Heterojunction Solar Cells, Strasbourg, 8-12 June, France
54. M. Boucharef, C. Di Bin, B. Ratier and **J. Bouclé**, "Solution-processed solid-state dye-sensitized solar cells based on ZnO", International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials (2009), Tours, 15-19 March, France
55. **J. Bouclé**, F. Hijazi, B. Lucas, B. Ratier and A. Moliton, "Transparent conductive ZnO thin films processed from solution: influence of doping on optical and electrical properties", E-MRS Spring Meeting (2008), Symposium E – Thin film materials for large area electronics, Strasbourg, 26-30 May
56. \* **J. Bouclé**, H. J. Snaith and N. C. Greenham, "Solution-processed ZnO/polymer hybrid bulk heterojunctions", Excitonic Solar Cells Conference (2008), 10th - 12th September, University of Warwick, Coventry, United-Kingdom
57. \* **J. Bouclé**, S. Chyla, M. S. P. Shaffer, J. R. Durrant, J. Nelson, N. C. Greenham, « *Cellules Solaires Hybrides à Hétérojonction : Potentialités et récents développements* », Journées Scientifiques du Comité National de Radioélectricité Scientifique, 20-21 Mars 2007, Paris, France
58. **J. Bouclé**, S. Chyla, M. S. P. Shaffer, J. R. Durrant and J. Nelson, « *Hybrid bulk heterojunction solar cells based on blends of TiO<sub>2</sub> nanorods and conjugated polymers* », The European Conference on Hybrid and Organic Solar Cells (ECHOS), 28-30 June 2006, Paris, France
59. **J. Bouclé**, S. Chyla, M. S. P. Shaffer, J. R. Durrant and J. Nelson, « *A blend approach to bulk heterojunction solar cells based on TiO<sub>2</sub> nanorods and conjugated polymers* », The 16th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (IPS-16), 2-7 July 2006, Uppsala, Sweden
60. **J. Bouclé**, A. Kassiba, M. Makowska-Janusik, I.V. Kityk, N. Herlin-Boime, « *Electrooptic effect in hybrid polymer-SiC nanocrystals* », E-MRS spring meeting, symposium A2 : Nanophotonic Materials, 25-28 May 2004, Strasbourg, France
61. \* **J. Bouclé**, A. Kassiba, N. Herlin-Boime, I.V. Kityk, « *SiC nanocrystals embedded in polymer matrix: a new electro-optical nanocomposites* », E-MRS Fall Meeting (2003), Symposium F : Nanomaterials for Optoelectronics and functional Nanomaterials, 14-19 September, Warsaw, Poland
62. **J. Bouclé**, A. Kassiba, I.V. Kityk, N. Herlin-Boime, J. Sanetra, M. Makowska-Janusik and C. Reynaud, « *Linear electro-optical effects in the Hybrid Matrices polymer/SiC Nanocrystals* », E-MRS fall meeting, Symposium C : Interfacial effects and novel properties in nanomaterials, 14-18 September 2002, Warsaw, Poland

**Communications during specific workshops / seminars<sup>8</sup>**

1. \* **J. Bouclé**, « Nouveaux oxydes de titane faible gap et nouveaux composés organiques conjugués pour cellules photovoltaïques hybrides à concepts mixtes – projet NOXOMIX », Workshop de la Cellule Energie du CNRS (INSIS), 27 Novembre 2014, Paris, France
2. \* **J. Bouclé**, « Potentialités du photovoltaïque hybride », Journées Jeunes Chercheurs Nanorgasol, 12-14 Novembre 2013, Mèze, France
3. \* **B. Louahem M'Sabah**, **G. Berthou**, **Y. Kervella**, **D. Joly**, **R. Demadrille**, **B. Lucas**, **B. Ratier**, **J. Bouclé**, « Nouveaux colorants organiques pour cellules hybrides sensibilisées à colorant : transposition aux cellules à l'état solide. », Journées Jeunes Chercheurs Nanorgasol, 12-14 Novembre 2013, Mèze, France
4. \* **J. Bouclé**, « Les cellules photovoltaïques hybrides », Action Nationale de Formation Technologies des cellules photovoltaïques organiques et hybrides, 14-18 Octobre 2013, Limoges, France
5. \* **J. Wang**, **Y. Leconte**, **A. Habert**, **C. Di Bin**, **B. Ratier**, **J. Bouclé**, **N. Herlin-Boime**, "Photovoltaic application of titanium oxide nanoparticles synthesized by laser pyrolysis", Nanotechnology for Next Generation High Efficiency Photovoltaics, Spring International School, 1-6 April 2013, IES Cargèse, Corsica, France
6. **G. Boloma**, **A. Dupuis**, **V. Coudert**, **F. Rossignol**, **J. Bouclé**, **A. Rivaton**, **J.-L. Gardette**, **B. Ratier**, « Paramètres essentiels pour la reproductibilité des performances des cellules solaires organiques à base de polymères (P3HT) et de dérivés de fullerène (PCBM) », Rencontres du GDR Optoélectronique Organique, 14-15 Octobre 2011, Grenoble, France
7. **J. Marzouk**, **J. Bouclé**, **A. Pothier**, **B. Ratier**, « Amélioration de la mobilité de charges dans des transistors à effet de champs organiques par alignement de nanotubes de carbone », Rencontres du GDR Optoélectronique Organique, 14-15 Octobre 2011, Grenoble, France
8. **J. Bouclé**, **R. Demadrille**, **J. Ackermann**, « Nouvelles Cellules Solaires Hybrides contenant des Oxydes Sensibilisés par des Colorants Organiques », Forum Nanorgasol « Rencontres Photovoltaïques Organiques et Hybrides », 24-26 Octobre 2011, Paris, France
9. \* **J. Marzouk**, **J. Bouclé**, **A. Pothier**, **B. Ratier**, « Effet de l'orientation de nanotubes de carbone (NTC) sur les propriétés électriques de transistors à base de nano-composites Polymère – NTC », 1<sup>er</sup> Workshop étudiants XLIM, 1<sup>er</sup> Juillet 2011, Limoges, France
10. \* **G. Boloma**, **V. Coudert**, **F. Rossignol**, **J. Bouclé** et **B. Ratier**, « Développement de composants photovoltaïques organiques et étude de la morphologie à l'échelle nanométrique », 1<sup>er</sup> Workshop étudiant XLIM, 1<sup>er</sup> Juillet 2011, Limoges, France
11. **J. Bouclé**, **R. Demadrille**, **J. Ackermann**, « Nouvelles Cellules Hybrides contenant des Oxydes Sensibilisés par des Colorants Organiques », Colloque 2011 du Programme Interdisciplinaire Energie du CNRS, 28-30 Mars 2011, Montpellier – Le Corum, France
12. **J. Marzouk**, **R. Radbeh**, **E. Parbaile**, **A. Pothier**, **J. Bouclé**, and **B. Ratier**, « Controlled orientation of carbon nanotubes in semiconducting polymer hosts using electric fields and application to organic bulk heterojunction solar cells », Workshop: A world of Nanotubes – Optoelectronic applications of carbon nanotubes (2010), Onera, 8-9 April, Chatillon, France
13. **J. Bouclé**, **H. Melhem**, **M. Boucharef**, **C. Di Bin**, **P. Simon**, **Y. Leconte**, **N. Herlin-Boime**, **B. Ratier**, "Cellules Solaires Sensibilisées à Colorants à l'Etat Solide à base d'Oxydes Métalliques Synthétisés en solution (ZnO) ou par pyrolyse laser (TiO<sub>2</sub>)", Journées Thématiques du réseau Nanorgasol (CNRS - MRCT), 21-22 Septembre, Limoges, France (2009)

---

<sup>8</sup> The " \* " states for oral presentation; the underlined author is the presenting author; the " \* " states for invited presentation.

14. **J. Bouclé**, A. Kassiba, M. Makowska-Janusik, N. Herlin-Boime, I.V. Kityk, S. Kodjikian, « *Effets Electro-optiques dans les films minces hybrides (Polymère-SiC nanocristaux)* », Forum Jeunes/Recherche, École Doctorale de l'Université du Maine, Le Mans (2005)
15. **J. Bouclé**, A. Kassiba, M. Makowska-Janusik, N. Herlin-Boime, I. V. Kityk, S. Kodjikian, « *Effets Electro-optiques dans les films minces hybrides (Polymère-SiC nanocristaux)* », Forum Jeunes/Recherche, École Doctorale de l'université du Maine, Le Mans, France (2004)
16. **J. Bouclé**, A. Kassiba, N. Herlin-Boime, I. V. Kityk and M. Makowska-Janusik, « *Electro-Optical Effects in SiC Nanocrystals Incorporated in Polymer Matrices* », Optoelectronic & Photonic winter School « Advances on molecular and Hybrid Photonics », Trento, Italy, (2003)
17. **J. Bouclé**, A. Kassiba, N. Herlin-Boime et I. V. Kityk, « *Le SiC y met son grain : Nanocomposites polymères électro-optiques à base de nanocristaux de carbure de silicium* », Doctoriales® de l'Université Paris Sud, Dourdan (2003)

#### **Miscellaneous**

1. **J. Bouclé**, « 3 questions à... », Rubrique Actualités Entreprises et marchés, Revue *Contrôles Essais Mesures* n°49, Novembre 2014
2. **J. Bouclé**, « *Le Risque Chimique au Laboratoire* », Journée Nouveaux Entrants XLIM, 12 Novembre 2012, Limoges, France
3. Stand et animations « *Les Portes du Soleil* », Fête de la Science 2012, 11-14 Octobre, Limoges, France  
« La conversion photovoltaïque et l'électronique imprimée »
4. **J. Bouclé**, « *Interactions (polymères conjugués/sensibilisateurs semi-conducteurs) pour cellules solaires sensibilisées solides à hautes performances* », OMNT, Veille Stratégique Energie, Revue de Veille n°44, Juin 2012, p. 17-19
5. **J. Bouclé**, « [\*Elaboration et étude des propriétés électro-optiques de matériaux hybrides à base de nanocristaux de carbure de silicium\*](#) », Thèse de Doctorat de l'Université du Maine, Le Mans (2004)

## Bibliographie générale

- [1] A. P. Alivisatos, "Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots", *Science* **271** (1996) 933-937
- [2] Y. Yin, and A. P. Alivisatos, "Colloidal nanocrystal synthesis and the organic-inorganic interface", *Nature* **437** (2005) 664-670
- [3] D. L. Klein, R. Rotht, A. K. L. Lim, A. P. Alivisatos, and P. L. McEuen, "A single-electron transistor made from a cadmium selenide nanocrystal", *Nature* **389** (1997) 699-701
- [4] D. V. Talapin, J. S. Lee, M. V. Kovalenko, and E. V. Shevchenko, "Prospects of Colloidal Nanocrystals for Electronic and Optoelectronic Applications", *Chemical Reviews* **110** (2010) 389-458
- [5] M. Zielinski, D. Oron, D. Chauvat, and J. Zyss, "Second-harmonic generation from a single core/shell quantum dot", *Small* **5** (2009) 2835-2840
- [6] A. V. Kachynski, A. N. Kuzmin, M. Nyk, I. Roy, and P. N. Prasad, "Zinc oxide nanocrystals for nonresonant nonlinear optical microscopy in biology and medicine", *Journal of Physical Chemistry C* **112** (2008) 10721-10724
- [7] G. Banfi, V. Degiorgio, and D. Ricard, "Nonlinear optical properties of semiconductor nanocrystals", *Advances in Physics* **47** (1998) 447-510
- [8] E. H. Sargent, "Infrared quantum dots", *Advanced Materials* **17** (2005) 515-522
- [9] N. Pinna, G. Neri, M. Antonietti, and M. Niederberger, "Nonaqueous synthesis of nanocrystalline semiconducting metal oxides for gas sensing", *Angewandte Chemie - International Edition* **43** (2004) 4345-4349
- [10] M. W. Ahn, K. S. Park, J. H. Heo, D. W. Kim, K. J. Choi, and J. G. Park, "On-chip fabrication of ZnO-nanowire gas sensor with high gas sensitivity", *Sensors and Actuators, B: Chemical* **138** (2009) 168-173
- [11] F. Erogbogbo, K. T. Yong, I. Roy, G. X. Xu, P. N. Prasad, and M. T. Swihart, "Biocompatible luminescent silicon quantum dots for imaging of cancer cells", *ACS Nano* **2** (2008) 873-878
- [12] X. Michalet, F. F. Pinaud, L. A. Bentolila, J. M. Tsay, S. Doose, J. J. Li, G. Sundaresan, A. M. Wu, S. S. Gambhir, and S. Weiss, "Quantum dots for live cells, in vivo imaging, and diagnostics", *Science* **307** (2005) 538-544
- [13] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, and M. A. El-Sayed, "Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes", *Chemical Reviews* **105** (2005) 1025-1102
- [14] Y. W. Jun, J. S. Choi, and J. Cheon, "Shape control of semiconductor and metal oxide nanocrystals through nonhydrolytic colloidal routes", *Angewandte Chemie - International Edition* **45** (2006) 3414-3439
- [15] P. Reiss, M. Protière, and L. Li, "Core/Shell Semiconductor Nanocrystals", *Small* **5** (2009) 154-168
- [16] V. I. Klimov, "Mechanisms for photogeneration and recombination of multiexcitons in semiconductor nanocrystals: Implications for lasing and solar energy conversion", *Journal of Physical Chemistry B* **110** (2006) 16827-16845
- [17] U. Ciesla, and F. Schüth, "Ordered mesoporous materials", *Microporous and Mesoporous Materials* **27** (1999) 131-149
- [18] J. S. Hu, L. L. Ren, Y. G. Guo, H. P. Liang, A. M. Cao, L. J. Wan, and C. L. Bai, "Mass production and high photocatalytic activity of ZnS nanoporous nanoparticles", *Angewandte Chemie - International Edition* **44** (2005) 1269-1273
- [19] X. Wang, J. C. Yu, C. Ho, Y. Hou, and X. Fu, "Photocatalytic activity of a hierarchically macro/mesoporous titania", *Langmuir* **21** (2005) 2552-2559
- [20] E. Martínez-Ferrero, Y. Sakatani, C. Boissière, D. Grosso, A. Fuertes, J. Fraxedas, and C. Sanchez, "Nanostructured titanium oxynitride porous thin films as efficient visible-active photocatalysts", *Advanced Functional Materials* **17** (2007) 3348-3354
- [21] Z. S. Wang, H. Kawauchi, T. Kashima, and H. Arakawa, "Significant influence of TiO<sub>2</sub> photoelectrode morphology on the energy conversion efficiency of N719 dye-sensitized solar cell", *Coordination Chemistry Reviews* **248** (2004) 1381-1389
- [22] Q. Zhang, C. S. Dandeneau, X. Zhou, and C. Cao, "ZnO nanostructures for dye-sensitized solar cells", *Advanced Materials* **21** (2009) 4087-4108
- [23] E. J. W. Crossland, M. Kamperman, M. Nedelcu, C. Ducati, U. Wiesner, D. M. Smilgies, G. E. S. Toombes, M. A. Hillmyer, S. Ludwigs, U. Steiner, and H. J. Snaith, "A bicontinuous double gyroid hybrid solar cell", *Nano Letters* **9** (2009) 2807-2812



- [24] M. Winter, and R. J. Brodd, "What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?", *Chemical Reviews* **104** (2004) 4245-4269
- [25] D. W. Wang, F. Li, M. Liu, G. Q. Lu, and H. M. Cheng, "3D aperiodic hierarchical porous graphitic carbon material for high-rate electrochemical capacitive energy storage", *Angewandte Chemie - International Edition* **47** (2008) 373-376
- [26] Y. Zhai, Y. Dou, D. Zhao, P. F. Fulvio, R. T. Mayes, and S. Dai, "Carbon materials for chemical capacitive energy storage", *Advanced Materials* **23** (2011) 4828-4850
- [27] A. M. Seayad, and D. M. Antonell, "Recent Advances in Hydrogen Storage in Metal-Containing Inorganic Nanostructures and Related Materials", *Advanced Materials* **16** (2004) 765-777
- [28] R. E. Morris, and P. S. Wheatley, "Gas storage in nanoporous materials", *Angewandte Chemie - International Edition* **47** (2008) 4966-4981
- [29] E. L. Crepaldi, G. D. A. A. Soler-Illia, A. Bouchara, D. Grosso, D. Durand, and C. Sanchez, "Controlled formation of highly ordered cubic and hexagonal mesoporous nanocrystalline titania-zirconia and ceria-zirconia thin films exhibiting high thermal stability", *Angewandte Chemie - International Edition* **42** (2003) 347-351
- [30] P. N. Bartlett, J. J. Baumberg, P. R. Birkin, M. A. Ghanem, and M. C. Netti, "Highly ordered macroporous gold and platinum films formed by electrochemical deposition through templates assembled from submicron diameter monodisperse polystyrene spheres", *Chemistry of Materials* **14** (2002) 2199-2208
- [31] Y. Wang, A. S. Angelatos, and F. Caruso, "Template synthesis of nanostructured materials via layer-by-layer assembly", *Chemistry of Materials* **20** (2008) 848-858
- [32] C. Yuan, X. Zhang, L. Su, B. Gao, and L. Shen, "Facile synthesis and self-assembly of hierarchical porous NiO nano/micro spherical superstructures for high performance supercapacitors", *Journal of Materials Chemistry* **19** (2009) 5772-5777
- [33] A. G. MacDiarmid, and A. J. Heeger, "Organic metals and semiconductors: The chemistry of polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>, and its derivatives", *Synthetic Metals* **1** (1980) 101-118
- [34] H. Sirringhaus, N. Tessler, and R. H. Friend, "Integrated optoelectronic devices based on conjugated polymers", *Science* **280** (1998) 1741-1744
- [35] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Brédas, M. Lögdlund, and W. R. Salaneck, "Electroluminescence in conjugated polymers", *Nature* **397** (1999) 121-128
- [36] A. G. MacDiarmid, "'Synthetic metals': A novel role for organic polymers (Nobel lecture)", *Angewandte Chemie - International Edition* **40** (2001) 2581-2590
- [37] A. Moliton, *Électronique et optoélectronique organiques*: Springer, 2011.
- [38] U. Woggon, O. Wind, V. Sperling, M. Portuné, and C. Klingshirn, "Nonlinear and electro-optic properties of II-VI semiconductor nanocrystals in polymer and glass matrices", *Surface Review and Letters* **3** (1996) 1089-1094
- [39] R. E. Schwerzel, K. B. Spahr, J. P. Kurmer, V. E. Wood, and J. A. Jenkins, "Nanocomposite photonic polymers. 1. Third-order nonlinear optical properties of capped cadmium sulfide nanocrystals in an ordered polydiacetylene host", *Journal of Physical Chemistry A* **102** (1998) 5622-5626
- [40] D. J. Asunsakis, I. L. Bolotin, and L. Hanley, "Nonlinear optical properties of PbS nanocrystals grown in polymer solutions", *Journal of Physical Chemistry C* **112** (2008) 9555-9558
- [41] H. Jorkaala, and H. Stenonen, "Nonlinear optical properties of ZnSe nanocrystals incorporated within polyvinyl alcohol photopolymer matrices", *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics* **4** (2002) 366-369
- [42] H. Zhang, C. Wang, M. Li, J. Zhang, G. Lu, and B. Yang, "Fluorescent nanocrystal-polymer complexes with flexible processability", *Advanced Materials* **17** (2005) 853-857
- [43] A. L. Rogach, "Fluorescence energy transfer in hybrid structures of semiconductor nanocrystals", *Nano Today* **6** (2011) 355-365
- [44] M.-S. Wang, G. Xu, Z.-J. Zhang, and G.-C. Guo, "Inorganic-organic hybrid photochromic materials", *Chemical Communications* **46** (2010) 361-376
- [45] S. M. Shah, C. Martini, J. Ackermann, and F. Fages, "Photoswitching in azobenzene self-assembled monolayers capped on zinc oxide: Nanodots vs nanorods", *Journal of Colloid and Interface Science* **367** (2012) 109-114
- [46] P. Reiss, E. Couderc, J. De Girolamo, and A. Pron, "Conjugated polymers/semiconductor nanocrystals hybrid materials-preparation, electrical transport properties and applications", *Nanoscale* **3** (2011) 446-489

- [47] Y. Wang, and N. Herron, "Semiconductor nanocrystals in carrier-transporting polymers: Charge generation and charge transport", *Journal of Luminescence* **70** (1996) 48-59
- [48] A. Watt, T. Eichmann, H. Rubinsztein-Dunlop, and P. Meredith, "Carrier transport in PbS nanocrystal conducting polymer composites", *Applied Physics Letters* **87** (2005)
- [49] D. V. Talapin, S. K. Poznyak, N. P. Gaponik, A. L. Rogach, and A. Eychmüller, "Synthesis of surface-modified colloidal semiconductor nanocrystals and study of photoinduced charge separation and transport in nanocrystal-polymer composites", *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures* **14** (2002) 237-241
- [50] J. S. Salafsky, "Exciton dissociation, charge transport, and recombination in ultrathin, conjugated polymer-TiO<sub>2</sub> nanocrystal intermixed composites", *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **59** (1999) 10885-10894
- [51] N. C. Greenham, X. Peng, and A. P. Alivisatos, "Charge separation and transport in conjugated polymer/cadmium selenide nanocrystal composites studied by photoluminescence quenching and photoconductivity", *Synthetic Metals* **84** (1997) 545-546
- [52] N. C. Greenham, X. Peng, and A. P. Alivisatos, "Charge separation and transport in conjugated-polymer/semiconductor-nanocrystal composites studied by photoluminescence quenching and photoconductivity", *Phys. Rev. B* **54** (1996) 17628
- [53] Y. Vaynzof, D. Kabra, T. J. K. Brenner, H. Sirringhaus, and R. H. Friend, "Recent advances in hybrid optoelectronics", *Israel Journal of Chemistry* **52** (2012) 496-517
- [54] T. P. Nguyen, "Polymer-based nanocomposites for organic optoelectronic devices. A review", *Surface and Coatings Technology* **206** (2011) 742-752
- [55] A. Shik, S. Yu, E. Johnson, H. Ruda, and E. H. Sargent, "Carrier transport and luminescence in composite organic-inorganic light-emitting devices", *Solid-State Electronics* **46** (2002) 61-68
- [56] V. Colvin, M. Schlamp, and A. Alivisatos, "Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer", *Nature* **370** (1994) 354-357
- [57] D. J. Milliron, I. Gur, and A. P. Alivisatos, "Hybrid Organic-Nanocrystal Solar Cells", *MRS Bulletin* **30** (2005) 41-44
- [58] S. Günes, and N. S. Sariciftci, "Hybrid solar cells", *Inorganica Chimica Acta* **361** (2008) 581-588
- [59] M. Grätzel, "Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells", *Inorganic Chemistry* **44** (2005) 6841-6851
- [60] P. Docampo, S. Guldin, T. Leijtens, N. K. Noel, U. Steiner, and H. J. Snaith, "Lessons Learned: From Dye-Sensitized Solar Cells to All-Solid-State Hybrid Devices", *Advanced Materials* (2014) n/a-n/a
- [61] P. P. Boix, K. Nonomura, N. Mathews, and S. G. Mhaisalkar, "Current progress and future perspectives for organic/inorganic perovskite solar cells", *Materials Today* **17** (2014) 16-23
- [62] H. S. Kim, S. H. Im, and N. G. Park, "Organolead halide perovskite: New horizons in solar cell research", *Journal of Physical Chemistry C* **118** (2014) 5615-5625
- [63] NREL, "Best research-cell efficiencies", <http://www.nrel.gov/> (2014)
- [64] F. Hide, B. J. Schwartz, M. A. Díaz-García, and A. J. Heeger, "Laser emission from solutions and films containing semiconducting polymer and titanium dioxide nanocrystals", *Chemical Physics Letters* **256** (1996) 424-430
- [65] M. Helmer, "Materials science: Rings of excitement", *Nature* **423** (2003) 818-818
- [66] S. Möller, C. Perlov, W. Jackson, C. Taussig, and S. R. Forrest, "A polymer/semiconductor write-once read-many-times memory", *Nature* **426** (2003) 166-169
- [67] G. G. Yordanov, G. D. Gicheva, and C. D. Dushkin, "Optical memory based on photo-activated fluorescence of core/shell CdSe/CdS quantum dots embedded in poly(butylmethacrylate)", *Materials Chemistry and Physics* **113** (2009) 507-510
- [68] F. Li, T. W. Kim, W. Dong, and Y. H. Kim, "Nonvolatile memory devices based on ZnO/polyimide nanocomposite sandwiched between two C60 layers", *Thin Solid Films* **517** (2009) 3916-3918
- [69] I. V. Kityk, M. Makowska-Janusik, A. Kassiba, and K. J. Plucinski, "SiC nanocrystals embedded in oligoetheracrylate photopolymer matrices; New promising nonlinear optical materials", *Optical Materials* **13** (2000) 449-453
- [70] A. Kassiba, M. Makowska-Janusik, J. Boucle, J. F. Bardeau, A. Bulou, N. Herlin, M. Mayne, and X. Armand, "Stoichiometry and interface effects on the electronic and optical properties of SiC nanoparticles", *Diamond and Related Materials* **11** (2002) 1243-1247
- [71] M. Cauchetier, O. Croix, and M. Luce, "Laser Synthesis of Silicon-Carbide Powders from Silane and Hydrocarbon Mixtures", *Advanced Ceramic Materials* **3** (1988) 548-552

- [72] A. Kassiba, M. Makowska-Janusik, J. Bouclé, J.-F. Bardeau, A. Bulou, N. Herlin, M. Mayne, and X. Armand, "Stoichiometry and interface effects on the electronic and optical properties of SiC nanoparticles", *Diamond and Related Materials* **11** (2002) 1243-1247
- [73] A. Kassiba, M. Makowska-Janusik, J. Bouclé, J.-F. Bardeau, A. Bulou, and N. Herlin-Boime, "Photoluminescence features on the Raman spectra of quasistoichiometric SiC nanoparticles: Experimental and numerical simulations", *Physical Review B (Condensed Matter)* **66** (2002) 155317
- [74] M. Makowska-Janusik, A. Kassiba, J. Bouclé, J. F. Bardeau, S. Kodjikian, and A. Désert, "Vibrational density of states in silicon carbide nanoparticles: Experiments and numerical simulations", *Journal of Physics Condensed Matter* **17** (2005) 5101-5110
- [75] M. Makowska-Janusik, A. H. Kassiba, G. Failleau, and J. Bouclé, "Interface effects on the NLO properties of guest-host materials", *Materials Science- Poland* **24** (2006) 891-900
- [76] S. N. Rashkeev, W. R. L. Lambrecht, and B. Segall, "Second-harmonic generation in SiC polytypes", *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **57** (1998) 9705-9715
- [77] X. Tang, K. G. Irvine, D. Zhang, and M. G. Spencer, "Linear electro-optic effect in cubic silicon carbide", *Applied Physics Letters* **59** (1991) 1938-1939
- [78] J. Bouclé, A. Kassiba, I. V. Kityk, N. Herlin-Boime, J. Sanetra, M. Makowska-Janusik, and C. Reynaud, "Linear electro-optical effects in the hybrid matrices polymer/SiC nanocrystals," *Interfacial Effects and Novel Properties of Nanomaterials* W. Lojowski and J. R. Blizzard, eds., 2003, pp. 115-124.
- [79] J. Bouclé, A. Kassiba, M. Makowska-Janusik, J. Sanetra, N. Herlin-Boime, A. Bulou, and S. Kodjikian, "Electro-optic phenomena in guest-host films of PMMA and SiC nanocrystals", *Optics Communications* **246** (2005) 415-420
- [80] J. Bouclé, N. Herlin-Boime, and A. Kassiba, "Influence of silicon and carbon excesses on the aqueous dispersion of SiC nanocrystals for optical application", *Journal of Nanoparticle Research* **7** (2005) 275-285
- [81] J. Bouclé, N. Herlin-Boime, A. Kassiba, M. Makowska-Janusik, C. Reynaud, A. Desert, A. Bulou, J. Sanetra, A. A. PUD, S. Kodjikian, J. Bouclé, N. Herlin-Boime, A. Kassiba, M. Makowska-Janusik, A. Bulou, B. J., and et al., "Linear electro-optical behaviour of hybrid nanocomposites based on silicon carbide nanocrystals and polymer matrices", *Physical Review B (Condensed Matter)* **74** (2006) 205417
- [82] J. Bouclé, P. Ravirajan, and J. Nelson, "Hybrid polymer / metal oxide thin films for photovoltaic applications", *J. Mater. Chem* **17** (2007) 3141-3153
- [83] J. Bouclé, and J. Ackermann, "Solid-state dye-sensitized and bulk heterojunction solar cells using TiO<sub>2</sub> and ZnO nanostructures : recent progress and new concepts at the borderline", *Polymer International* **61** (2012) pp.355.373
- [84] Y. Tachibana, J. E. Moser, M. Grätzel, D. R. Klug, and J. R. Durrant, "Subpicosecond Interfacial Charge Separation in Dye-Sensitized Nanocrystalline Titanium Dioxide Films", *J. Phys. Chem. B* **100** (1996) 20056-20062
- [85] B. O'Regan, and M. Grätzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films", *Nature* **353** (1991) 737-740
- [86] A. Yella, H. W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, M. K. Nazeeruddin, E. W. G. Diau, C. Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, "Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency", *Science* **334** (2011) 629-634
- [87] U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer, and M. Grätzel, "Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO<sub>2</sub> solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies", *Nature* **395** (1998) 583-585
- [88] J. Burschka, A. Dualeh, F. Kessler, E. Baranoff, N.-L. Cevey-Ha, C. Yi, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, "Tris(2-(1H-pyrazol-1-yl)pyridine)cobalt(III) as p-Type Dopant for Organic Semiconductors and Its Application in Highly Efficient Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells", *Journal of the American Chemical Society* **133** (2011) 18042-18045
- [89] I. Chung, B. Lee, J. He, R. P. H. Chang, and M. G. Kanatzidis, "All-solid-state dye-sensitized solar cells with high efficiency", *Nature* **485** (2012) 486-489
- [90] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, and H. J. Snaith, "Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites", *Science* **338** (2012) 643-647
- [91] H.-S. Kim, S. H. Im, and N.-G. Park, "Organolead Halide Perovskite: New Horizons in Solar Cell Research", *The Journal of Physical Chemistry C* **118** (2014) 5615-5625
- [92] J. H. Heo, S. H. Im, J. H. Noh, T. N. Mandal, C.-S. Lim, J. A. Chang, Y. H. Lee, H.-j. Kim, A. Sarkar, and M. K. Nazeeruddin, "Efficient inorganic-organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors", *Nature Photonics* **7** (2013) 486-491

- [93] J. Burschka, N. Pellet, S. J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, "Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells", *Nature* **499** (2013) 316-319
- [94] M. Liu, M. B. Johnston, and H. J. Snaith, "Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition", *Nature* **501** (2013) 395-398
- [95] H. Zhou, Q. Chen, G. Li, S. Luo, T.-b. Song, H.-S. Duan, Z. Hong, J. You, Y. Liu, and Y. Yang, "Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells", *Science* **345** (2014) 542-546
- [96] H.-S. Kim, C.-R. Lee, J.-H. Im, K.-B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, J.-H. Yum, and J. E. Moser, "Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%", *Scientific Reports* **2** (2012)
- [97] A. Marchioro, J. Teuscher, D. Friedrich, M. Kunst, R. Van De Krol, T. Moehl, M. Grätzel, and J. E. Moser, "Unravelling the mechanism of photoinduced charge transfer processes in lead iodide perovskite solar cells", *Nature Photonics* **8** (2014) 250-255
- [98] V. Gonzalez-Pedro, E. J. Juárez-Pérez, W. S. Arsyad, E. M. Barea, F. Fabregat-Santiago, I. Mora-Sero, and J. Bisquert, "General Working Principles of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub> Perovskite Solar Cells", *Nano Letters* (2014)
- [99] H.-S. Kim, I. Mora-Sero, V. Gonzalez-Pedro, F. Fabregat-Santiago, E. J. Juárez-Pérez, N.-G. Park, and J. Bisquert, "Mechanism of carrier accumulation in perovskite thin-absorber solar cells", *Nature communications* **4** (2013)
- [100] M. Wright, and A. Uddin, "Organic-inorganic hybrid solar cells: A comparative review", *Solar Energy Materials and Solar Cells* **107** (2012) 87-111
- [101] D. C. Olson, S. E. Shaheen, R. T. Collins, and D. S. Ginley, "The effect of atmosphere and ZnO morphology on the performance of hybrid poly(3-hexylthiophene)/ZnO nanofiber photovoltaic devices", *Journal of Physical Chemistry C* **111** (2007) 16670-16678
- [102] P. Ravirajan, D. D. C. Bradley, J. Nelson, S. A. Haque, J. R. Durrant, H. J. P. Smit, and J. M. Kroon, "Efficient charge collection in hybrid polymer/TiO<sub>2</sub> solar cells using poly(ethylenedioxythiophene)/polystyrene sulphonate as hole collector", *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 143101
- [103] H. Wang, C. C. Oey, A. B. Djurišić, M. H. Xie, Y. H. Leung, K. K. Y. Man, W. K. Chan, A. Pandey, J.-M. Nunzi, and P. C. Chui, "Titania bicontinuous network structures for solar cell applications", *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005) 023507
- [104] D. Aldakov, F. Chandezon, R. De Bettignies, M. Firon, P. Reiss, and A. Pron, "Hybrid organic-inorganic nanomaterials: Ligand effects", *EPJ Applied Physics* **36** (2006) 261-265
- [105] Y. Park, and R. C. Advincula, "Hybrid Semiconductor Nanoparticles:  $\pi$ -Conjugated Ligands and Nanostructured Films", *Chemistry of Materials* **23** (2011) 4273-4294
- [106] M. He, F. Qiu, and Z. Lin, "Toward high-performance organic-inorganic hybrid solar cells: Bringing conjugated polymers and inorganic nanocrystals in close contact", *Journal of Physical Chemistry Letters* **4** (2013) 1788-1796
- [107] S. D. Oosterhout, M. M. Wienk, S. S. van Bavel, R. Thiedmann, L. J. A. Koster, J. Gilet, J. Loos, V. Schmidt, and R. A. J. Janssen, "The effect of three-dimensional morphology on the efficiency of hybrid polymer solar cells", *Nature Materials* **8** (2009) 818-824
- [108] W. U. Huynh, J. J. Dittmer, and A. P. Alivisatos, "Hybrid nanorod-polymer solar cells", *Science* **295** (2002) 2425-2427
- [109] W. J. E. Beek, M. M. Wienk, and R. A. J. Janssen, "Efficient hybrid solar cells from zinc oxide nanoparticles and a conjugated polymer", *Adv. Mater.* **16** (2004) 1009-1013
- [110] B. Sun, H. J. Snaith, A. S. Dhoot, S. Westenhoff, and N. C. Greenham, "Vertically segregated hybrid blends for photovoltaic devices with improved efficiency", *J. Appl. Phys.* **97** (2005) 014914
- [111] S. Dayal, N. Kopidakis, D. C. Olson, D. S. Ginley, and G. Rumbles, "Photovoltaic devices with a low band gap polymer and CdSe nanostructures exceeding 3% efficiency", *Nano Letters* **10** (2010) 239-242
- [112] H.-C. Chen, C.-W. Lai, I. C. Wu, H.-R. Pan, I. W. P. Chen, Y.-K. Peng, C.-L. Liu, C.-h. Chen, and P.-T. Chou, "Enhanced Performance and Air Stability of 3.2% Hybrid Solar Cells: How the Functional Polymer and CdTe Nanostructure Boost the Solar Cell Efficiency", *Advanced Materials* **23** (2011) 5451-5455
- [113] S. Ren, L.-Y. Chang, S.-K. Lim, J. Zhao, M. Smith, N. Zhao, V. Bulović, M. Bawendi, and S. Gradečak, "Inorganic–Organic Hybrid Solar Cell: Bridging Quantum Dots to Conjugated Polymer Nanowires", *Nano Letters* **11** (2011) 3998-4002
- [114] K. F. Jeltsch, M. Schädel, J. B. Bonekamp, P. Niyamakom, F. Rauscher, H. W. A. Lademann, I. Dumsch, S. Allard, U. Scherf, and K. Meerholz, "Efficiency enhanced hybrid solar cells using a blend of quantum dots and nanorods", *Advanced Functional Materials* **22** (2012) 397-404

- [115] Y. Zhang, Z. Li, J. Ouyang, S.-W. Tsang, J. Lu, K. Yu, J. Ding, and Y. Tao, "Hole transfer from PbS nanocrystal quantum dots to polymers and efficient hybrid solar cells utilizing infrared photons", *Organic Electronics* **13** (2012) 2773-2780
- [116] S. H. Im, C. S. Lim, J. A. Chang, Y. H. Lee, N. Maiti, H. J. Kim, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, and S. I. Seok, "Toward interaction of sensitizer and functional moieties in hole-transporting materials for efficient semiconductor-sensitized solar cells", *Nano Letters* **11** (2011) 4789-4793
- [117] F. Odobel, Y. Pellegrin, and J. Warnan, "Bio-inspired artificial light-harvesting antennas for enhancement of solar energy capture in dye-sensitized solar cells", *Energy and Environmental Science* **6** (2013) 2041-2052
- [118] J. H. Yum, B. E. Hardin, S. J. Moon, E. Baranoff, F. Nüesch, M. D. McGehee, M. Grätzel, and M. K. Nazeeruddin, "Panchromatic response in solid-state dye-sensitized solar cells containing phosphorescent energy relay dyes", *Angewandte Chemie - International Edition* **48** (2009) 9277-9280
- [119] P. Suresh, P. Balaraju, S. K. Sharma, M. S. Roy, and G. D. Sharma, "Photovoltaic devices based on PPHT: ZnO and dye-sensitized PPHT: ZnO thin films", *Solar Energy Materials and Solar Cells*
- [120] A. Said, G. Poize, C. Martini, D. Ferry, W. Marine, S. Giorgio, F. Fages, J. Hocq, J. Bouclé, J. Nelson, J. Durrant, J. Ackerman, J. Bouclé, S. A., and et al., "Effect of porphyrin grafting on the performance of bulk heterojunction solar cells based on P3HT and ZnO nanorods", *Journal of Physical Chemistry C* **114** (2010) 11273-11279
- [121] A. Abrusci, S. D. Stranks, P. Docampo, H. L. Yip, A. K. Y. Jen, and H. J. Snaith, "High-performance perovskite-polymer hybrid solar cells via electronic coupling with fullerene monolayers", *Nano Letters* **13** (2013) 3124-3128
- [122] M. Zukalova, A. Zukal, L. Kavan, M. K. Nazeeruddin, P. Liska, and M. Grätzel, "Organized Mesoporous TiO<sub>2</sub> Films Exhibiting Greatly Enhanced Performance in Dye-Sensitized Solar Cells", *Nano Letters* **5** (2005) 1789-1792
- [123] P. Ravirajan, A. M. Peiro, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, D. D. C. Bradley, J. R. Durrant, and J. Nelson, "Hybrid Polymer/Zinc Oxide Photovoltaic Devices with Vertically Oriented ZnO Nanorods and an Amphiphilic Molecular Interface Layer", *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 7635-7639
- [124] S. Khodabakhsh, B. M. Sanderson, J. Nelson, and T. S. Jones, "Using Self-Assembling Dipole Molecules to Improve Charge Collection in Molecular Solar Cells", *Adv. Func. Mater.* **16** (2006) 95-100
- [125] N. C. Greenham, X. G. Peng, and A. P. Alivisatos, "Charge separation and transport in conjugated-polymer/semiconductor-nanocrystal composites studied by photoluminescence quenching and photoconductivity", *Physical Review B* **54** (1996) 17628-17637
- [126] J. Bouclé, S. Chyla, M. Shaffer, J. R. Durrant, J. Nelson, J. Bouclé, S. Chyla, M. Shaffer, J. R. Durrant, J. Nelson, B. J., and et al., "A blend approach to bulk heterojunction solar cells based on TiO<sub>2</sub> nanorods and conjugated polymers," in The 16th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (IPS-16), 2006.
- [127] J. Bouclé, S. Chyla, M. S. P. Shaffer, J. R. Durrant, D. D. C. Bradley, J. Nelson, J. Bouclé, B. J., and et al., "Hybrid solar cells from the Blend of Poly(3-hexylthiophene) and ligand-capped TiO<sub>2</sub> nanorods", *Advanced Functional Materials* **18** (2008) 622-633
- [128] J. Bouclé, S. Chyla, M. S. P. Shaffer, J. R. Durrant, D. D. C. Bradley, J. Nelson, J. Bouclé, B. J., and et al., "Hybrid bulk heterojunction solar cells based on blends of TiO<sub>2</sub> nanorods and P3HT", *Comptes Rendus Physique* **9** (2008) 110-118
- [129] J. Bouclé, S. Chyla, M. Shaffer, J. R. Durrant, J. Nelson, J. Bouclé, S. Chyla, M. Shaffer, J. R. Durrant, J. Nelson, B. J., and et al., "Hybrid bulk heterojunction solar cells based on blends of TiO<sub>2</sub> nanorods and conjugated polymers," in The European Conference on Hybrid and Organic Solar Cells (ECHOS), 2006.
- [130] J. Bouclé, S. Chyla, M. Shaffer, J. R. Durrant, J. Nelson, N. C. Greenham, J. Bouclé, S. Chyla, M. Shaffer, J. R. Durrant, J. Nelson, N. C. Greenham, B. J., and et al., "Cellules Solaires Hybrides à Hétérojonction : Potentialités et récents développements," in Journées Scientifiques du Comité National de Radioélectricité Scientifique, 2007.
- [131] W. J. E. Beek, L. H. Slooff, M. M. Wienk, J. M. Kroon, and R. A. Janssen, "Hybrid solar cells using a zinc oxide precursor and a conjugated polymer", *Adv. Func. Mater.* **15** (2005) 1703-1707
- [132] B. Sun, and H. Sirringhaus, "Solution-Processed Zinc Oxide Field-Effect Transistors Based on Self-Assembly of Colloidal Nanorods", *Nano Letters* **5** (2005) 2408-2413
- [133] J. Bouclé, S. Chyla, M. S. P. Shaffer, J. R. Durrant, J. Nelson, and N. C. Greenham, "Cellules Solaires Hybrides à Hétérojonction : Potentialités et récents développements," in Journées Scientifiques du Comité National de Radioélectricité Scientifique, Paris, France, 2007.

- [134] J. Bouclé, H. J. Snaith, and N. C. Greenham, "Solution-processed ZnO/polymer hybrid bulk heterojunctions," in *Excitonic Solar Cells Conference*, University of Warwick, Coventry, United Kingdom, 2008.
- [135] J. Bouclé, H. J. Snaith, and N. C. Greenham, "Simple approach to hybrid polymer/porous metal oxide solar cells from solution-processed ZnO nanocrystals", *Journal of Physical Chemistry C* **114** (2010) 3664-3674
- [136] E. Lancelle-Beltran, P. Prené, C. Boscher, P. Belleville, P. Buvat, and C. Sanchez, "All-Solid-State Dye-Sensitized Nanoporous TiO<sub>2</sub> Hybrid Solar Cells with High Energy-Conversion Efficiency", *Adv. Mater.* **18** (2006) 2579-2582
- [137] M. Koelsch, S. Cassaignon, J. F. Guillemoles, and J. P. Jolivet, "Comparison of optical and electrochemical properties of anatase and brookite TiO<sub>2</sub> synthesized by the sol-gel method", *Thin Solid Films* **403-404** (2002) 312-319
- [138] M. Brinkmann, D. Aldakov, and F. Chandezon, "Fabrication of Oriented and Periodic Hybrid Nanostructures of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) and CdSe Nanocrystals by Directional Epitaxial Solidification", *Adv. Mater.* **19** (2007) 3819-3823
- [139] G. Vilaça, B. Jousseume, C. Mahieux, C. Belin, H. Cachet, M. C. Bernard, V. Vivier, and T. Toupance, "Tin dioxide materials chemically modified with trialkynylorganotins: Functional nanohybrids for photovoltaic applications", *Advanced Materials* **18** (2006) 1073-1077
- [140] J. Ackermann, C. Vidélot, A. E. Kassmi, R. Guglielmetti, and F. Fages, "Highly efficient hybrid solar cells based on an octithiophene-GaAs heterojunction", *Advanced Functional Materials* **15** (2005) 810-817
- [141] M. Borgström, E. Blart, G. Boschloo, E. Mukhtar, A. Hagfeldt, L. Hammarström, and F. Odobel, "Sensitized hole injection of phosphorus porphyrin into NiO: Toward new photovoltaic devices", *Journal of Physical Chemistry B* **109** (2005) 22928-22934
- [142] R. Aich, F. Tran-Van, F. Goubard, L. Beouch, A. Michaleviciute, J. V. Grazulevicius, B. Ratier, and C. Chevrot, "Hydrazone based molecular glasses for solid-state dye-sensitized solar cells", *Thin Solid Films* **516** (2008) 7260-7265
- [143] L. Kavan, and M. Gratzel, "Highly efficient semiconducting TiO<sub>2</sub> photoelectrodes prepared by aerosol pyrolysis", *Electrochimica Acta* **40** (1995) 643-652
- [144] A. El Amrani, F. Hijazi, B. Lucas, J. Bouclé, M. Aldissi, A. El Amrani, F. Hijazi, B. Lucas, J. Bouclé, M. Aldissi, E. A. A., and et al., "Electronic transport and optical properties of thin oxide films", *Thin Solid Films* **518** (2010) 4582-4585
- [145] D. Wei, H. E. Unalan, D. Han, Q. Zhang, L. Niu, G. Amaratunga, and T. Ryhanen, "A solid-state dye-sensitized solar cell based on a novel ionic liquid gel and ZnO nanoparticles on a flexible polymer substrate", *Nanotechnology* **19** (2008) 424006
- [146] N. O. Plank, I. Howard, A. Rao, M. W. Wilson, C. Ducati, R. S. Mane, J. S. Bendall, R. R. Louca, N. C. Greenham, and H. Miura, "Efficient ZnO Nanowire Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells Using Organic Dyes and Core-shell Nanostructures", *The Journal of Physical Chemistry C* **113** (2009) 18515-18522
- [147] M. Boucharef, M. S. Boumaza, C. Di Bin, B. Ratier, and J. Bouclé, "Cellules solaires sensibilisées à l'état solide à base de nanocristaux de ZnO synthétisés en solution par voie sol gel," in *4ème Congrès International Physique des Interactions Rayonnement Matière, PIRM IV, Thème - Energies Renouvelables*, 2010.
- [148] M. Boucharef, M. Boumaza, C. Di Bin, B. Ratier, and J. Bouclé, "Cellules solaires sensibilisées à l'état solide à base de nanocristaux de ZnO synthétisés en solution par voie sol gel," in *First International Conference on New Materials and Active Devices (NMCA 2011)*, 2011.
- [149] M. Boucharef, C. D. Bin, B. Ratier, and J. Bouclé, "Solution-processed solid-state dye-sensitized solar cells based on ZnO," in *International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials*, Tours, France, 2009.
- [150] J. Bouclé, H. Melhem, M. Boucharef, C. Di Bin, P. Simon, Y. Leconte, N. Herlin-Boime, and B. Ratier, "Cellules solaires sensibilisées à colorants à l'état solide à base d'oxydes métalliques synthétisés en solution (ZnO) ou par pyrolyse laser (TiO<sub>2</sub>)," in *Journées Thématiques du réseau Nanorgasol (CNRS-MRCT)*, 2009.
- [151] J. Bouclé, H. Melhem, M. Boucharef, C. D. Bin, P. Simon, Y. Leconte, N. Herlin-Boime, and B. Ratier, "Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells based on Metal Oxide Nanocrystals Synthesized from Solution (ZnO) or by Laser Pyrolysis (TiO<sub>2</sub>)," in *EMRS Spring Meeting*, Strasbourg, France, 2009.
- [152] M. Boucharef, C. Di Bin, M. S. Boumaza, M. Colas, H. J. Snaith, B. Ratier, and J. Bouclé, "Solid-state dye-sensitized solar cells based on ZnO nanocrystals", *Nanotechnology* **21** (2010) 205203



- [153] M. Boucharef, M. S. Boumaza, C. Di Bin, B. Ratier, J. Bouclé, M. Boucharef, C. Di Bin, B. Ratier, J. Bouclé, B. M., and et al., "Cellules solaires sensibilisées à l'état solide à base de nanocristaux de ZnO synthétisés en solution par voie sol gel," in 4ème Congrès International Physique des Interactions Rayonnement Matière, PIRM IV, Thème - Energies Renouvelables, 2010.
- [154] M. Boucharef, M. S. Boumaza, C. Di Bin, B. Ratier, J. Bouclé, M. Boucharef, M. S. Boumaza, C. Di Bin, B. Ratier, J. Bouclé, B. M., and et al., "Utilisation de photocathodes à base de nanocristaux de ZnO synthétisés en solution par voie sol gel dans les Cellules solaires sensibilisées à l'état solide," in International Symposium on Advanced Materials for Optics, Micro-Electronics and Nano-Electronics AMOMEN (2011), 2011.
- [155] C. J. Barbé, F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V. Shklover, and M. Grätzel, "Nanocrystalline Titanium Oxide Electrodes for Photovoltaic Applications", *J. Am. Ceram. Soc.* **80** (1997) 3157-3171
- [156] S. Ito, T. N. Murakami, P. Comte, P. Liska, C. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, "Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%", *Thin Solid Films* **516** (2008) 4613-4619
- [157] K. E. Lee, C. Charbonneau, G. Shan, G. P. Demopoulos, and R. Gauvin, "Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> thin film electrodes for dye-sensitized solar cell applications", *JOM* **61** (2009) 52-57
- [158] W. R. Cannon, S. C. Danforth, J. H. Flint, J. S. Haggerty, and R. A. Marra, "Sinterable Ceramic Powders from Laser-Driven Reactions - 1. Process Description and Modeling", *Journal of the American Ceramic Society* **65** (1982) 324-330
- [159] C. Sentein, B. Guizard, S. Giraud, C. Yé, and F. Ténégal, "Dispersion and stability of TiO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by laser pyrolysis in aqueous suspensions", *Journal of Physics: Conference Series* **170** (2009)
- [160] A. Reau, B. Guizard, C. Mengerot, L. Boulanger, and F. Ténégal, "Large scale production of nanoparticles by laser pyrolysis." pp. 85-88.
- [161] J. D. Casey, and J. S. Haggerty, "Laser-induced vapour-phase synthesis of titanium dioxide", *Journal of Materials Science* **22** (1987) 4307-4312
- [162] B. Pignon, H. Maskrot, V. G. Ferreol, Y. Leconte, S. Coste, M. Gervais, T. Pouget, C. Reynaud, J. F. Tranchant, and N. Herlin-Boime, "Versatility of laser pyrolysis applied to the synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles - Application to UV attenuation", *European Journal of Inorganic Chemistry* (2008) 883-889
- [163] P. Simon, B. Pignon, B. Miao, S. Coste-Leconte, Y. Leconte, S. Marguet, P. Jegou, B. Bouchet-Fabre, C. Reynaud, and N. Herlin-Boime, "N-doped titanium monoxide nanoparticles with TiO rock-salt structure, low energy band gap, and visible light activity", *Chemistry of Materials* **22** (2010) 3704-3711
- [164] H. Melhem, P. Simon, L. Beouch, F. Goubard, M. Boucharef, C. Di Bin, Y. Leconte, B. Ratier, N. Herlin-Boime, and J. Bouclé, "TiO<sub>2</sub> nanocrystals synthesized by Laser Pyrolysis for the Up-Scaling of Efficient Solid-Stage Dye-Sensitized Solar Cells", *Advanced Energy Materials* **1** (2011) pp.908-916
- [165] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, and Y. Taga, "Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides", *Science* **293** (2001) 269-271
- [166] H. Irie, Y. Watanabe, and K. Hashimoto, "Nitrogen-concentration dependence on photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>-xNx powders", *Journal of Physical Chemistry B* **107** (2003) 5483-5486
- [167] T. Ma, M. Akiyama, E. Abe, and I. Imai, "High-efficiency dye-sensitized solar cell based on a nitrogen-doped nanostructured titania electrode", *Nano Letters* **5** (2005) 2543-2547
- [168] H. Tian, L. Hu, C. Zhang, W. Liu, Y. Huang, L. Mo, L. Guo, J. Sheng, and S. Dai, "Retarded charge recombination in dye-sensitized nitrogen-doped tio<sub>2</sub> solar cells", *Journal of Physical Chemistry C* **114** (2010) 1627-1632
- [169] H. Melhem, P. Simon, J. Wang, C. Di Bin, B. Ratier, Y. Leconte, N. Herlin-Boime, M. Makowska-Janusik, A. Kassiba, and J. Bouclé, "Direct photocurrent generation from nitrogen doped TiO<sub>2</sub> electrodes in solid-state dye-sensitized solar cells: Towards optically-active metal oxides for photovoltaic applications", *Solar Energy Materials and Solar Cells* **117** (2013) 624-631
- [170] J. Wang, B. Ratier, M. Makowska-Janusik, A. Kassiba, A. Habert, N. Herlin-Boime, and J. Bouclé, "Insight on the influence of Nitrogen Doping on the Physical Properties of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles and Application to Photovoltaic Energy Conversion", *under publication* (2014)
- [171] M. Makowska-Janusik, O. Gladii, A. Kassiba, J. Bouclé, and N. Herlin-Boime, "Cluster Approach To Model Titanium Dioxide as Isolated or Organic Dye Sensitized Nanoobjects", *The Journal of Physical Chemistry C* **118** (2014) 6009-6018
- [172] Z. Tebby, T. Uddin, Y. Nicolas, C. Olivier, T. Toupance, C. Labrugère, and L. Hirsch, "Low-temperature UV processing of nanoporous SnO<sub>2</sub> layers for dye-sensitized solar cells", *ACS Applied Materials and Interfaces* **3** (2011) 1485-1491

- [173] C. Olivier, F. Sauvage, L. Ducasse, F. Castet, M. Grätzel, and T. Toupance, "Fine-tuning of triarylamine-based photosensitizers for dye-sensitized solar cells", *ChemSusChem* **4** (2011) 731-736
- [174] L. Cojocar, C. Olivier, T. Toupance, E. Sellier, and L. Hirsch, "Size and shape fine-tuning of SnO<sub>2</sub> nanoparticles for highly efficient and stable dye-sensitized solar cells", *Journal of Materials Chemistry A* **1** (2013) 13789-13799
- [175] A. Mishra, M. K. R. Fischer, and P. Büuerle, "Metal-Free organic dyes for dye-Sensitized solar cells: From structure: Property relationships to design rules", *Angewandte Chemie - International Edition* **48** (2009) 2474-2499
- [176] S. D. Sousa, "Ingénierie, synthèse et étude de chromophores organiques et organométalliques pour cellules solaires à colorant," Université de Bordeaux 1, Bordeaux, 2013.
- [177] S. De Sousa, C. Olivier, L. Ducasse, G. Le Bourdon, L. Hirsch, and T. Toupance, "Oligocarbazole-based chromophores for efficient thin-film dye-sensitized solar cells", *ChemSusChem* **6** (2013) 993-996
- [178] S. H. Choi, D. Hwang, D. Y. Kim, Y. Kervella, P. Maldivi, S. Y. Jang, R. Demadrille, and I. D. Kim, "Amorphous zinc stannate (Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>) nanofibers networks as photoelectrodes for organic dye-sensitized solar cells", *Advanced Functional Materials* **23** (2013) 3146-3155
- [179] J. Mawin, I. Shupyk, M. Wang, G. Poize, P. Atienzar, T. Ishwara, J. R. Durrant, J. Nelson, D. Kanehira, N. Yoshimoto, C. Martini, E. Shilova, P. Secondo, H. Brisset, F. Fages, and J. Ackermann, "Hybrid heterojunction nanorods for nanoscale controlled morphology in bulk heterojunction solar cells", *Journal of Physical Chemistry C* **115** (2011) 10881-10888
- [180] H. Muguerra, G. Berthou, W. z. n. Yahya, Y. Kervella, V. Ivanova, J. Bouclé, and R. Demadrille, "Electrodeposited ZnO nanowires as photoelectrodes in solid-state organic dye-sensitized solar cells", *Physical Chemistry Chemical Physics* **16** (2014) 7472-7480
- [181] D. Joly, L. Pellejà, S. Narbey, F. Oswald, J. Chiron, J. N. Clifford, E. Palomares, and R. Demadrille, "A Robust Organic Dye for Dye Sensitized Solar Cells Based on Iodine/Iodide Electrolytes Combining High Efficiency and Outstanding Stability", *Sci. Rep.* **4** (2014)
- [182] C. Y. Hsu, Y. C. Chen, R. Y. Y. Lin, K. C. Ho, and J. T. Lin, "Solid-state dye-sensitized solar cells based on spirofluorene (spiro-OMeTAD) and arylamines as hole transporting materials", *Physical Chemistry Chemical Physics* **14** (2012) 14099-14109
- [183] T.-T. Bui, and F. Goubard, "Matériaux de transport de trous à base de petites molécules organiques pour cellules photovoltaïques hybrides solides", *Matériaux & Techniques* **101** (2013) 102
- [184] K. Tennakone, G. R. R. A. Kumara, A. R. Kumarasinghe, K. G. U. Wijayantha, and P. M. Sirimanne, "Dye-sensitized nano-porous solid-state photovoltaic cell", *Semiconductor Science and Technology* **10** (1995) 1689-1693
- [185] B. O'Regan, F. Lenzmann, R. Muis, and J. Wienke, "A Solid-State Dye-Sensitized Solar Cell Fabricated with Pressure-Treated P25-TiO<sub>2</sub> and CuSCN: Analysis of Pore Filling and IV Characteristics", *Chem. Mater.* **14** (2002) 5023-5029
- [186] J. Kim, J. K. Koh, B. Kim, S. H. Ahn, H. Ahn, D. Y. Ryu, J. H. Kim, and E. Kim, "Enhanced performance of I<sub>2</sub>-free solid-state dye-sensitized solar cells with conductive polymer up to 6.8%", *Advanced Functional Materials* **21** (2011) 4633-4639
- [187] J. A. Chang, J. H. Rhee, S. H. Im, Y. H. Lee, H. J. Kim, S. I. Seok, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, "High-performance nanostructured inorganic-organic heterojunction solar cells", *Nano Letters* **10** (2010) 2609-2612
- [188] J. Weickert, and L. Schmidt-Mende, "Perspective: Hybrid solar cells: How to get the polymer to cooperate?", *APL Materials* **1** (2013)
- [189] N.-G. Park, "Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology", *Materials Today* **in press** (2014) DOI: 10.1016/j.mattod.2014.07.007
- [190] P. Gao, M. Grätzel, and M. K. Nazeeruddin, "Organohalide lead perovskites for photovoltaic applications", *Energy & Environmental Science* **7** (2014) 2448-2463
- [191] J. H. Heo, S. H. Im, J. H. Noh, T. N. Mandal, C. S. Lim, J. A. Chang, Y. H. Lee, H. J. Kim, A. Sarkar, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, and S. I. Seok, "Efficient inorganic-organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors", *Nature Photonics* **7** (2013) 486-491
- [192] N. Metri, X. Sallenave, C. Plesse, L. Beouch, P. H. Aubert, F. Goubard, C. Chevrot, and G. Sini, "Processable star-shaped molecules with triphenylamine core as hole-transporting materials: Experimental and theoretical approach", *Journal of Physical Chemistry C* **116** (2012) 3765-3772
- [193] D. Poplavskyy, and J. Nelson, "Nondispersive hole transport in amorphous films of methoxy-spirofluorene-arylamine organic compound", *Journal of Applied Physics* **93** (2003) 341-346

- [194] A. Moliton, W. Rammal, and B. Lucas, "A new method for the determination of electronic mobility in organic materials associated with optoelectronic devices", *Europhys. Lett.* **72** (2005) 754-759
- [195] G. Sini, T.-T. Bui, X. Sallenave, C. Plesse, L. Beouch, P.-H. Aubert, H. Melhem, J. Bouclé, and F. Goubard, "Revisiting the screening effect in dye sensitized solar cells," in *Baltic Polymer Symposium 2014 (BPS 2014)*, Laulasmaa, Estonia, 2014.
- [196] T.-T. Bui, N. Metri, X. Sallenave, C. Plesse, L. Beouch, G. Sini, H. Melhem, J. Bouclé, and F. Goubard, "Influence of the molecular glasses absorption on the photovoltaic efficiency of solid Dye-Sensitized Solar Cells", *under publication* (2014)
- [197] G. Puckyte, B. Schmaltz, A. Tomkeviciene, M. Degbia, J. V. Grazulevicius, H. Melhem, J. Bouclé, and F. Tran-Van, "Carbazole-based molecular glasses for efficient solid-state dye-sensitized solar cells", *Journal of Power Sources* **233** (2013) 86-92
- [198] T. Park, S. A. Haque, R. J. Potter, A. B. Holmes, and J. R. Durrant, "A supramolecular approach to lithium ion solvation at nanostructured dye sensitised inorganic/organic heterojunctions", *Chem. Commun.* (2003) 2878-2879
- [199] A. Tomkeviciene, G. Puckyte, J. V. Grazulevicius, M. Degbia, F. Tran Van, B. Schmaltz, J. Vyintas, and J. Bouclé, "Diphenylamino-substituted derivatives of 9-phenylcarbazole as glass-forming hole-transporting materials for solid state dye sensitized solar cells", *Synthetic Metals* **162** (2012) 1997-2004
- [200] A. Michaleviciute, M. Degbia, A. Tomkeviciene, B. Schmaltz, E. Gurskyte, J. V. Grazulevicius, J. Bouclé, and F. Tran-Van, "Star-shaped carbazole derivative based efficient solid-state dye sensitized solar cell", *Journal of Power Sources* **253** (2014) 230-238
- [201] R. Lygaitis, B. Schmaltz, R. Degutyte, J. V. Gražulevičius, M. Degbia, F. T. Van, P. Stroehriegl, V. Jankauskas, and J. Bouclé, "Star-shaped triphenylamine-based molecular glass for solid state dye sensitized solar cell application", *Synthetic Metals* **195** (2014) 328-334
- [202] M. Degbia, B. Schmaltz, J. Bouclé, J. V. Grazulevicius, and F. Tran-Van, "Carbazole based hole transporting materials for solid state dye sensitizer solar cells: role of the methoxy groups", *Polymer International* **63** (2014) 1387-1393
- [203] X. Dang, H. Yi, M.-H. Ham, J. Qi, D. S. Yun, R. Ladewski, M. S. Strano, P. T. Hammond, and A. M. Belcher, "Virus-templated self-assembled single-walled carbon nanotubes for highly efficient electron collection in photovoltaic devices", *Nature nanotechnology* **6** (2011) 377-384
- [204] Y. F. Chan, C. C. Wang, B. H. Chen, and C. Y. Chen, "Dye-sensitized TiO<sub>2</sub> solar cells based on nanocomposite photoanode containing plasma-modified multi-walled carbon nanotubes", *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **21** (2013) 47-57
- [205] P. Du, L. Song, J. Xiong, N. Li, L. Wang, Z. Xi, N. Wang, L. Gao, and H. Zhu, "Dye-sensitized solar cells based on anatase TiO<sub>2</sub>/multi-walled carbon nanotubes composite nanofibers photoanode", *Electrochimica Acta* **87** (2013) 651-656
- [206] W. Guo, Y. Shen, L. Wu, Y. Gao, and T. Ma, "Performance of Dye-Sensitized Solar Cells Based on MWCNT/TiO<sub>2</sub>-xNx Nanocomposite Electrodes", *European Journal of Inorganic Chemistry* **2011** (2011) 1776-1783
- [207] G. De Roméo Banoukepa, R. Antony, M. Colas, and B. Ratier, "Characterizations of SWNT films to obtain organic optoelectronic device anodes", *Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics* **7** (2010) 1227-1230
- [208] R. Radbeh, E. Parbaile, M. Chakaroun, B. Ratier, M. Aldissi, and A. Moliton, "Enhanced efficiency of polymeric solar cells via alignment of carbon nanotubes", *Polymer International* **59** (2010) 1514-1519
- [209] B. Ratier, J. M. Nunzi, M. Aldissi, T. M. Kraft, and E. Buncel, "Organic solar cell materials and active layer designs-improvements with carbon nanotubes: A review", *Polymer International* **61** (2012) 342-354
- [210] J. Marzouk, B. Lucas, T. Trigaud, A. Pothier, J. Bouclé, and B. Ratier, "Simple strategy to tune the charge transport properties of conjugated polymer/carbon nanotube composites using an electric field assisted deposition technique", *Polymer International* **63** (2014) 1378-1386
- [211] M. Pinault, V. Pichot, H. Khodja, P. Launois, C. Reynaud, and M. Mayne-L'Hermite, "Evidence of sequential lift in growth of aligned multiwalled carbon nanotube multilayers", *Nano Letters* **5** (2005) 2394-2398
- [212] *Brevet "Procédé de synthèse de nanocomposites TiO<sub>2</sub> nanotubes"*, en cours de dépôt, FR1456802.
- [213] J. Wang, Y. Lin, M. Pinault, A. Filoramo, M. Fabert, B. Ratier, J. Bouclé, and N. Herlin-Boime, "Novel TiO<sub>2</sub>/MWCNT (multiwall carbon nanotubes) nanohybrid materials: single step preparation by laser pyrolysis and application to efficient photovoltaic energy conversion", *ACS Applied Materials & Interfaces* (2015) DOI : 10.1021/am507179c

- [214] F. Padinger, R. S. Rittberger, and N. S. Sariciftci, "Effects of postproduction treatment on plastic solar cells", *Advanced Functional Materials* **13** (2003) 85-88
- [215] X. Yang, J. Loos, S. C. Veenstra, W. J. H. Verhees, M. M. Wienk, J. M. Kroon, M. A. J. Michels, and R. A. J. Janssen, "Nanoscale morphology of high-performance polymer solar cells", *Nano Letters* **5** (2005) 579-583
- [216] V. D. Mihailetschi, H. Xie, B. De Boer, L. J. A. Koster, and P. W. M. Blom, "Charge transport and photocurrent generation in poly(3-hexylthiophene): Methanofullerene bulk-heterojunction solar cells", *Advanced Functional Materials* **16** (2006) 699-708
- [217] M. Campoy-Quiles, T. Ferenczi, T. Agostinelli, P. G. Etchegoin, Y. Kim, T. D. Anthopoulos, P. N. Stavrinou, D. D. C. Bradley, and J. Nelson, "Morphology evolution via self-organization and lateral and vertical diffusion in polymer:fullerene solar cell blends", *Nature Materials* **7** (2008) 158-164
- [218] P. Schilinsky, U. Asawapirom, U. Scherf, M. Biele, and C. J. Brabec, "Influence of the molecular weight of poly(3-hexylthiophene) on the performance of bulk heterojunction solar cells", *Chemistry of Materials* **17** (2005) 2175-2180
- [219] R. C. Hiorns, R. De Bettignies, J. Leroy, S. Bailly, M. Firon, C. Sentein, H. Preud'Homme, and C. Dagron-Lartigau, "The influence of molecular weight distribution on the optimal thermal treatment of poly(3-hexylthiophene) based bulk heterojunction photovoltaic cells", *EPJ Applied Physics* **36** (2006) 295-300
- [220] W. Ma, J. Y. Kim, K. Lee, and A. J. Heeger, "Effect of the molecular weight of poly(3-hexylthiophene) on the morphology and performance of polymer bulk heterojunction solar cells", *Macromolecular Rapid Communications* **28** (2007) 1776-1780
- [221] A. M. Ballantyne, L. Chen, J. Dane, T. Hammant, F. M. Braun, M. Heeney, W. Duffy, I. McCulloch, D. D. C. Bradley, and J. Nelson, "The effect of poly(3-hexylthiophene) molecular weight on charge transport and the performance of polymer: Fullerene solar cells", *Advanced Functional Materials* **18** (2008) 2373-2380
- [222] E. Bundgaard, and F. C. Krebs, "Low band gap polymers for organic photovoltaics", *Solar Energy Materials and Solar Cells* **91** (2007) 954-985
- [223] P. L. T. Boudreault, A. Najari, and M. Leclerc, "Processable low-bandgap polymers for photovoltaic applications", *Chemistry of Materials* **23** (2011) 456-469
- [224] H. Zhou, L. Yang, and W. You, "Rational design of high performance conjugated polymers for organic solar cells", *Macromolecules* **45** (2012) 607-632
- [225] N. P. Holmes, S. Ullom, P. Sista, K. B. Burke, M. G. Wilson, M. C. Stefan, X. Zhou, P. C. Dastoor, and W. J. Belcher, "The effect of polymer molecular weight on P3HT:PCBM nanoparticulate organic photovoltaic device performance", *Solar Energy Materials and Solar Cells* **128** (2014) 369-377
- [226] F. Liu, D. Chen, C. Wang, K. Luo, W. Gu, A. L. Briseno, J. W. P. Hsu, and T. P. Russell, "Molecular weight dependence of the morphology in P3HT:PCBM solar cells", *ACS Applied Materials and Interfaces* **6** (2014) 19876-19887
- [227] O. Douhéret, A. Swinnen, M. Breselge, I. Van Severen, L. Lutsen, D. Vanderzande, and J. Manca, "High resolution electrical characterisation of organic photovoltaic blends", *Microelectronic Engineering* **84** (2007) 431-436
- [228] A. Alexeev, and J. Loos, "Conductive atomic force microscopy (C-AFM) analysis of photoactive layers in inert atmosphere", *Organic Electronics: physics, materials, applications* **9** (2008) 149-154
- [229] M. Dante, J. Peet, and T. Q. Nguyen, "Nanoscale charge transport and internal structure of bulk heterojunction conjugated polymer/fullerene solar cells by scanning probe microscopy", *Journal of Physical Chemistry C* **112** (2008) 7241-7249
- [230] B. J. Leever, M. F. Durstock, M. D. Irwin, A. W. Hains, T. J. Marks, L. S. C. Pingree, and M. C. Hersam, "Spatially resolved photocurrent mapping of operating organic photovoltaic devices using atomic force photovoltaic microscopy", *Applied Physics Letters* **92** (2008)
- [231] H. Xin, O. G. Reid, G. Ren, F. S. Kim, D. S. Ginger, and S. A. Jenekhe, "Polymer nanowire/fullerene bulk heterojunction solar cells: How nanostructure determines photovoltaic properties", *ACS Nano* **4** (2010) 1861-1872
- [232] X. Yang, and J. Loos, "Toward high-performance polymer solar cells: the importance of morphology control", *Macromolecules* **40** (2007) 1353-1362
- [233] W. C. Tsoi, P. G. Nicholson, J. S. Kim, D. Roy, T. L. Burnett, C. E. Murphy, J. Nelson, D. D. C. Bradley, J.-S. Kim, and F. A. Castro, "Surface and subsurface morphology of operating nanowire:fullerene solar cells revealed by photoconductive-AFM", *Energy & Environmental Science* **4** (2011) 3646-3651
- [234] A. H. Rice, R. Giridharagopal, S. X. Zheng, F. S. Ohuchi, D. S. Ginger, and C. K. Luscombe, "Controlling vertical morphology within the active layer of organic photovoltaics using poly(3-hexylthiophene) nanowires and phenyl-C 61-butylric acid methyl ester", *ACS Nano* **5** (2011) 3132-3140

- [235] D. A. Kamkar, M. Wang, F. Wudl, and T.-Q. Nguyen, "Single Nanowire OPV Properties of a Fullerene-Capped P3HT Dyad Investigated Using Conductive and Photoconductive AFM", *ACS Nano* **6** (2012) 1149-1157
- [236] C. Groves, O. G. Reid, and D. S. Ginger, "Heterogeneity in polymer solar cells: local morphology and performance in organic photovoltaics studied with scanning probe microscopy", *Accounts of Chemical Research* **43** (2010) 612-620
- [237] B. H. Hamadani, N. Gergel-Hackett, P. M. Haney, and N. B. Zhitenev, "Imaging of nanoscale charge transport in bulk heterojunction solar cells", *Journal of Applied Physics* **109** (2011) -
- [238] F. Zhang, A. Vollmer, J. Zhang, Z. Xu, J. Rabe, and N. Koch, "Energy level alignment and morphology of interfaces between molecular and polymeric organic semiconductors", *Organic Electronics* **8** (2007) 606-614
- [239] L. S. C. Pingree, O. G. Reid, and D. S. Ginger, "Imaging the evolution of nanoscale photocurrent collection and transport networks during annealing of polythiophene/fullerene solar cells", *Nano Letters* **9** (2009) 2946-2952
- [240] B. Ratier, J. Bouclé, G. Boloma, F. Rossignol, and V. Coudert, "Morphology Control at the Nanoscale of Polymer Composites for Organic Solar Cells," *Advances in Nanodevices and Nanofabrication*, Selected Publications from Symposium of Nanodevices and Nanofabrication in ICMAT2011, Z. Qing and W. I. Milne, eds., pp. 978-981: Pan Stanford Publishing Pte., 2012.
- [241] R. De Bettignies, J. Leroy, M. Firon, and C. Sentein, "Accelerated lifetime measurements of P3HT:PCBM solar cells", *Synthetic Metals* **156** (2006) 510-513
- [242] S. Bertho, G. Janssen, T. J. Cleij, B. Conings, W. Moons, A. Gadisa, J. D'Haen, E. Goovaerts, L. Lutsen, J. Manca, and D. Vanderzande, "Effect of temperature on the morphological and photovoltaic stability of bulk heterojunction polymer:fullerene solar cells", *Solar Energy Materials and Solar Cells* **92** (2008) 753-760
- [243] J. A. Hauch, P. Schilinsky, S. A. Choulis, R. Childers, M. Biele, and C. J. Brabec, "Flexible organic P3HT:PCBM bulk-heterojunction modules with more than 1 year outdoor lifetime", *Solar Energy Materials and Solar Cells* **92** (2008) 727-731
- [244] M. O. Reese, A. J. Morfa, M. S. White, N. Kopidakis, S. E. Shaheen, G. Rumbles, and D. S. Ginley, "Pathways for the degradation of organic photovoltaic P3HT:PCBM based devices", *Solar Energy Materials and Solar Cells* **92** (2008) 746-752
- [245] F. C. Krebs, S. A. Gevorgyan, and J. Alstrup, "A roll-to-roll process to flexible polymer solar cells: Model studies, manufacture and operational stability studies", *Journal of Materials Chemistry* **19** (2009) 5442-5451
- [246] K. Norrman, S. A. Gevorgyan, and F. C. Krebs, "Water-induced degradation of polymer solar cells studied by H 2 18O labeling", *ACS Applied Materials and Interfaces* **1** (2009) 102-112
- [247] K. Norrman, M. V. Madsen, S. A. Gevorgyan, and F. C. Krebs, "Degradation patterns in water and oxygen of an inverted polymer solar cell", *Journal of the American Chemical Society* **132** (2010) 16883-16892
- [248] A. Rivaton, S. Chambon, M. Manceau, J. L. Gardette, N. Lemaître, and S. Guillerez, "Light-induced degradation of the active layer of polymer-based solar cells", *Polymer Degradation and Stability* **95** (2010) 278-284
- [249] E. Voroshazi, B. Verreet, T. Aernouts, and P. Heremans, "Long-term operational lifetime and degradation analysis of P3HT:PCBM photovoltaic cells", *Solar Energy Materials and Solar Cells* **95** (2011) 1303-1307
- [250] M. Chakaroun, R. Antony, A. P. A. Fischer, B. Ratier, A. Moliton, M. W. Lee, and A. Boudrioua, "Enhanced electron injection and stability in organic light-emitting devices using an ion beam assisted cathode", *Solid State Sciences* **15** (2013) 84-90
- [251] M. Chakaroun, B. Ratier, A. Moliton, W. Hojeij, and M. Aubourg, "Surface modelling of organic solar cells," *2009 International Conference on Advances in Computational Tools for Engineering Applications, ACTEA 2009*. pp. 427-431.
- [252] B. Ratier, J. M. Nunzi, A. Moliton, and M. Chakaroun, *Electronic components with integrated encapsulation*, PCT/FR2009/000911, 2009.
- [253] T. A. Bull, L. S. C. Pingree, S. A. Jenekhe, D. S. Ginger, and C. K. Luscombe, "The role of mesoscopic PCBM crystallites in solvent vapor annealed copolymer solar cells", *ACS Nano* **3** (2009) 627-636
- [254] F. C. Krebs, R. Søndergaard, and M. Jørgensen, "Printed metal back electrodes for R2R fabricated polymer solar cells studied using the LBIC technique", *Solar Energy Materials and Solar Cells* **95** (2011) 1348-1353
- [255] T. Rueckes, K. Kim, E. Joselevich, G. Y. Tseng, C.-L. Cheung, and C. M. Lieber, "Carbon nanotube-based nonvolatile random access memory for molecular computing", *Science* **289** (2000) 94-97

- [256] S. J. Tans, A. R. Verschueren, and C. Dekker, "Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube", *Nature* **393** (1998) 49-52
- [257] Z. Chen, Y. Yang, F. Chen, Q. Qing, Z. Wu, and Z. Liu, "Controllable Interconnection of Single-Walled Carbon Nanotubes under AC Electric Field", *The Journal of Physical Chemistry B* **109** (2005) 11420-11423
- [258] M. Monti, M. Natali, R. Petrucci, D. Puglia, A. Terenzi, L. Valentini, and J. M. Kenny, "Composites Based on Nanocomposite Matrices", *Wiley Encyclopedia of composites* (2011)
- [259] E. Kymakis, and G. Amaratunga, "Single-wall carbon nanotube/conjugated polymer photovoltaic devices", *Applied Physics Letters* **80** (2002) 112-114
- [260] H. Ago, K. Petritsch, M. S. P. Shaffer, A. H. Windle, and R. H. Friend, "Composites of carbon nanotubes and conjugated polymers for photovoltaic devices", *Advanced Materials* **11** (1999) 1281-1285
- [261] S. Berson, R. d. Bettignies, S. Bailly, S. Guillerez, and B. Jousselme, "Elaboration of P3HT/CNT/PCBM Composites for Organic Photovoltaic Cells", *Adv. Func. Mater.* **17** (2007) 3363-3370
- [262] H. Derbal-Habak, C. Bergeret, J. Cousseau, and J. M. Nunzi, "Improving the current density Jsc of organic solar cells P3HT:PCBM by structuring the photoactive layer with functionalized SWCNTs", *Solar Energy Materials and Solar Cells* **95, Supplement 1** (2011) S53-S56
- [263] K. Hong, S. Nam, C. Yang, S. H. Kim, D. S. Chung, W. M. Yun, and C. E. Park, "Solution-processed organic field-effect transistors composed of poly(4-styrene sulfonate) wrapped multiwalled carbon nanotube source/drain electrodes", *Organic Electronics* **10** (2009) 363-367
- [264] B. K. Sarker, J. Liu, L. Zhai, and S. I. Khondaker, "Fabrication of Organic Field Effect Transistor by Directly Grown Poly(3 Hexylthiophene) Crystalline Nanowires on Carbon Nanotube Aligned Array Electrode", *Acs Applied Materials & Interfaces* **3** (2011) 1180-1185
- [265] G.-F. Wang, X.-M. Tao, and R.-X. Wang, "Fabrication and characterization of OLEDs using PEDOT:PSS and MWCNT nanocomposites", *Composites Science and Technology* **68** (2008) 2837-2841
- [266] L. Lu, T. Xu, W. Chen, J. M. Lee, Z. Luo, I. H. Jung, H. I. Park, S. O. Kim, and L. Yu, "The role of N-doped multiwall carbon nanotubes in achieving highly efficient polymer bulk heterojunction solar cells", *Nano Letters* **13** (2013) 2365-2369
- [267] S. N. Habisreutinger, T. Leijtens, G. E. Eperon, S. D. Stranks, R. J. Nicholas, and H. J. Snaith, "Carbon Nanotube/Polymer Composites as a Highly Stable Hole Collection Layer in Perovskite Solar Cells", *Nano Letters* **14** (2014) 5561-5568
- [268] X. Z. Bo, C. Y. Lee, M. S. Strano, M. Goldfinger, C. Nuckolls, and G. B. Blanchet, "Carbon nanotubes-semiconductor networks for organic electronics: The pickup stick transistor", *Applied Physics Letters* **86** (2005) 1-3
- [269] Y. Gan, C. M. Li, J. Zhang, and D. Gamota, "Organic thin-film transistors based on conjugated polymer/carbon nanotube composites", *International Journal of Nanotechnology* **4** (2007) 441-449
- [270] J. Kumar, R. K. Singh, V. Kumar, R. C. Rastogi, and R. Singh, "Self-assembly of SWCNT in P3HT matrix", *Diamond and Related Materials* **16** (2007) 446-453
- [271] A. W. Musumeci, G. G. Silva, J. W. Liu, W. N. Martens, and E. R. Waclawik, "Structure and conductivity of multi-walled carbon nanotube/poly(3-hexylthiophene) composite films", *Polymer* **48** (2007) 1667-1678
- [272] J. Tsukamoto, J. Mata, and T. Matsuno, "Organic field effect transistors using composites of semiconductive polymers and single-walled carbon nanotubes", *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters* **46** (2007) L396-L398
- [273] Y. D. Park, J. A. Lim, Y. Jang, M. Hwang, H. S. Lee, D. H. Lee, H. J. Lee, J. B. Baek, and K. Cho, "Enhancement of the field-effect mobility of poly(3-hexylthiophene)/functionalized carbon nanotube hybrid transistors", *Organic Electronics: physics, materials, applications* **9** (2008) 317-322
- [274] H. J. Kim, M. R. Karim, and C. J. Lee, "Optical and transport properties of poly(3-hexylthiophene)-single-walled- carbon-nanotube composites", *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics* **6** (2011) 288-292
- [275] M. D. Barnes, and M. Baghar, "Optical probes of chain packing structure and exciton dynamics in polythiophene films, composites, and nanostructures", *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **50** (2012) 1121-1129
- [276] L. Jin, C. Bower, and O. Zhou, "Alignment of carbon nanotubes in a polymer matrix by mechanical stretching", *Applied Physics Letters* **73** (1998) 1197-1199
- [277] S. Sarkar, J. Zou, J. Liu, C. Xu, L. An, and L. Zhai, "Polymer-Derived Ceramic Composite Fibers with Aligned Pristine Multiwalled Carbon Nanotubes", *Acs Applied Materials & Interfaces* **2** (2010) 1150-1156
- [278] D. Domingues, E. Logakis, and A. A. Skordos, "The use of an electric field in the preparation of glass fibre/epoxy composites containing carbon nanotubes", *Carbon* **50** (2012) 2493-2503



- [279] H. A. Pohl, and H. Pohl, *Dielectrophoresis: the behavior of neutral matter in nonuniform electric fields*: Cambridge university press Cambridge, 1978.
- [280] A. Moliton, *Electronique et optoélectronique organiques*: Springer, 2011.
- [281] B. C. O'Regan, and F. Lenzmann, "Charge Transport and Recombination in a Nanoscale Interpenetrating Network of n-Type and p-Type Semiconductors: Transient Photocurrent and Photovoltage Studies of TiO<sub>2</sub>/Dye/CuSCN Photovoltaic Cells", *Journal of Physical Chemistry B* **108** (2004) 4342-4350
- [282] B. C. O'Regan, S. Scully, A. C. Mayer, E. Palomares, and J. Durrant, "The effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> barrier layers in TiO<sub>2</sub>/Dye/CuSCN photovoltage cells explored by recombination and DOS characterization using transient photovoltage measurements", *Journal of Physical Chemistry B* **109** (2005) 4616-4623
- [283] J. Melas-Kyriazi, I. K. Ding, A. Marchioro, A. Punzi, B. E. Hardin, G. F. Burkhard, N. Tétreault, M. Grätzel, J. E. Moser, and M. D. McGehee, "The effect of hole transport material pore filling on photovoltaic performance in solid-state dye-sensitized solar cells", *Advanced Energy Materials* **1** (2011) 407-414
- [284] A. Maurano, R. Hamilton, C. G. Shuttle, A. M. Ballantyne, J. Nelson, B. O'Regan, W. Zhang, I. McCulloch, H. Azimi, M. Morana, C. J. Brabec, and J. R. Durrant, "Recombination dynamics as a key determinant of open circuit voltage in organic bulk heterojunction solar cells: A comparison of four different donor polymers", *Advanced Materials* **22** (2010) 4987-4992
- [285] R. Hamilton, C. G. Shuttle, B. O'Regan, T. C. Hammant, J. Nelson, and J. R. Durrant, "Recombination in annealed and nonannealed polythiophene/fullerene solar cells: Transient photovoltage studies versus numerical modeling", *Journal of Physical Chemistry Letters* **1** (2010) 1432-1436
- [286] J. Albero, P. Riente, J. N. Clifford, M. A. Pericàs, and E. Palomares, "Improving CdSe quantum dot/polymer solar cell efficiency through the covalent functionalization of quantum dots: Implications in the device recombination kinetics", *Journal of Physical Chemistry C* **117** (2013) 13374-13381
- [287] Z. Li, F. Gao, N. C. Greenham, and C. R. McNeill, "Comparison of the operation of polymer/fullerene, polymer/polymer, and polymer/nanocrystal solar cells: A transient photocurrent and photovoltage study", *Advanced Functional Materials* **21** (2011) 1419-1431
- [288] P. R. F. Barnes, K. Miettunen, X. Li, A. Y. Anderson, T. Bessho, M. Gratzel, and B. C. O'Regan, "Interpretation of optoelectronic transient and charge extraction measurements in dye-sensitized solar cells", *Advanced Materials* **25** (2013) 1881-1922
- [289] H. Melhem, P. Simon, J. Wang, C. Di Bin, B. Ratier, Y. Leconte, N. Herlin-Boime, M. Makowska-Janusik, A. Kassiba, and J. Bouclé, "Direct photocurrent generation from nitrogen doped TiO<sub>2</sub> electrodes in solid-state dye-sensitized solar cells: towards optically-active metal oxides for PV applications", *Solar Energy Materials and Solar Cells* **117** (2013) 624-631
- [290] R. Radbeh, E. Parbaile, J. Bouclé, C. Di Bin, A. Moliton, V. Coudert, F. Rossignol, and B. Ratier, "Nanoscale control of the network morphology of high efficiency polymer fullerene solar cells by the use of high material concentration in the liquid phase", *Nanotechnology* **21** (2010) 035201-1-035208
- [291] N. C. Cates, R. Gysel, Z. Beiley, C. E. Miller, M. F. Toney, M. Heeney, L. McCulloch, and M. D. McGehee, "Tuning the properties of polymer bulk heterojunction solar cells by adjusting fullerene size to control intercalation", *Nano Letters* **9** (2009) 4153-4157
- [292] R. Shivanna, S. Shoaee, S. Dimitrov, S. K. Kandappa, S. Rajaram, J. R. Durrant, and K. S. Narayan, "Charge generation and transport in efficient organic bulk heterojunction solar cells with a perylene acceptor", *Energy and Environmental Science* **7** (2014) 435-441
- [293] A. Listorti, I. López-Duarte, M. V. Martínez-Díaz, T. Torres, T. Dossantos, P. R. F. Barnes, and J. R. Durrant, "Zn(ii) versus Ru(ii) phthalocyanine-sensitised solar cells. A comparison between singlet and triplet electron injectors", *Energy and Environmental Science* **3** (2010) 1573-1579
- [294] S. E. Koops, B. C. O'Regan, P. R. F. Barnes, and J. R. Durrant, "Parameters influencing the efficiency of electron injection in dye-sensitized solar cells", *Journal of the American Chemical Society* **131** (2009) 4808-4818
- [295] L. Hu, Y. L. Zhao, K. Ryu, C. Zhou, J. F. Stoddart, and G. Grüner, "Light-induced charge transfer in pyrene/CdSe-SWNT hybrids", *Advanced Materials* **20** (2008) 939-946
- [296] K. Rajasekar, S. Thennarasu, R. Rajesh, R. Abirami, K. Balkis Ameen, and A. Ramasubbu, "Preparation of mesoporous TiO<sub>2</sub>/CNT nanocomposites by synthesis of mesoporous titania via EISA and their photocatalytic degradation under visible light irradiation", *Solid State Sciences* **26** (2013) 45-52
- [297] K. Fujihara, S. Izumi, T. Ohno, and M. Matsumura, "Time-resolved photoluminescence of particulate TiO<sub>2</sub> photocatalysts suspended in aqueous solutions", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **132** (2000) 99-104
- [298] J. Warnan, Y. Pellegrin, E. Blart, and F. Odobel, "Supramolecular light harvesting antennas to enhance absorption cross-section in dye-sensitized solar cells", *Chemical Communications* **48** (2012) 675-677

- [299] B. L. M'Sabah, M. Boucharef, J. Warnan, Y. Pellegrin, E. Blart, B. Lucas, F. Odobel, and J. Bouclé, "Amplification of Light Collection in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells via Antenna Effect through Supramolecular Assembly", *submitted to Phys. Chem. Chem. Phys.* (2014)
- [300] B. Xu, "Molecular control of luminescence from poly(3-hexylthiophenes)", *Macromolecules* **26** (1993) 4457-4460
- [301] H. Park, K. Y. Lee, W. Kim, H. W. Shin, D. H. Wang, T. K. Ahn, and J. H. Park, "Discrepancy of optimum ratio in bulk heterojunction photovoltaic devices: Initial cell efficiency vs long-term stability", *ACS Applied Materials and Interfaces* **5** (2013) 1612-1618
- [302] F. H. Scholes, T. Ehlig, M. James, K. H. Lee, N. Duffy, A. D. Scully, T. B. Singh, K. N. Winzenberg, P. Kemppinen, and S. E. Watkins, "Intraphase microstructure-understanding the impact on organic solar cell performance", *Advanced Functional Materials* **23** (2013) 5655-5662
- [303] G. Dennler, "The value of values", *Materials Today* **10** (2007) 56
- [304] H. J. Snaith, "The perils of solar cell efficiency measurements", *Nature Photonics* **6** (2012) 337-340
- [305] E. Zimmermann, P. Ehrenreich, T. Pfadler, J. A. Dorman, J. Weickert, and L. Schmidt-Mende, "Erroneous efficiency reports harm organic solar cell research", *Nature Photonics* **8** (2014) 669-672
- [306] V. Shrotriya, G. Li, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, and Y. Yang, "Accurate Measurement and Characterization of Organic Solar Cells", *Adv. Func. Mater.* **16** (2006) 2016-2023
- [307] H. J. Snaith, "How should you measure your excitonic solar cells?", *Energy & Environmental Science* **5** (2012) 6513-6520
- [308] J. F. Yin, M. Velayudham, D. Bhattacharya, H. C. Lin, and K. L. Lu, "Structure optimization of ruthenium photosensitizers for efficient dye-sensitized solar cells - A goal toward a "bright" future", *Coordination Chemistry Reviews* **256** (2012) 3008-3035
- [309] H. Sun, T. Pan, G. Hu, Y. Sun, D. Wang, and X. Zhang, "Ruthenium sensitizers for dye-sensitized solar cells", *Progress in Chemistry* **26** (2014) 609-625
- [310] M. Liang, and J. Chen, "Arylamine organic dyes for dye-sensitized solar cells", *Chemical Society Reviews* **42** (2013) 3453-3488
- [311] K. Cao, and M. Wang, "Recent developments in sensitizers for mesoporous sensitized solar cells", *Frontiers of Optoelectronics* **6** (2013) 373-385
- [312] F. Hetsch, X. Xu, H. Wang, S. V. Kershaw, and A. L. Rogach, "Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots as Solar Cell Components and Photosensitizers: Material, Charge Transfer, and Separation Aspects of Some Device Topologies", *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2** (2011) 1879-1887
- [313] H. Choi, C. Nahm, J. Kim, C. Kim, S. Kang, T. Hwang, and B. Park, "Review paper: Toward highly efficient quantum-dot- and dye-sensitized solar cells", *Current Applied Physics* **13** (2013) S2-S13
- [314] H. K. Jun, M. A. Careem, and A. K. Arof, "Quantum dot-sensitized solar cells-perspective and recent developments: A review of Cd chalcogenide quantum dots as sensitizers", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **22** (2013) 148-167
- [315] C. F. Wu, and J. Wei, "The problems occurred during the development of quantum dot sensitized solar cell and the solution to them", *Gongneng Cailiao/Journal of Functional Materials* **44** (2013) 1-7
- [316] Z. Pan, K. Zhao, J. Wang, H. Zhang, Y. Feng, and X. Zhong, "Near Infrared Absorption of CdSexTe1-x Alloyed Quantum Dot Sensitized Solar Cells with More than 6% Efficiency and High Stability", *ACS Nano* **7** (2013) 5215-5222
- [317] T. Franzl, T. A. Klar, S. Schietinger, A. L. Rogach, and J. Feldmann, "Exciton Recycling in Graded Gap Nanocrystal Structures", *Nano Letters* **4** (2004) 1599-1603
- [318] A. J. Nozik, M. C. Beard, J. M. Luther, M. Law, R. J. Ellingson, and J. C. Johnson, "Semiconductor Quantum Dots and Quantum Dot Arrays and Applications of Multiple Exciton Generation to Third-Generation Photovoltaic Solar Cells", *Chemical Reviews* **110** (2010) 6873-6890
- [319] M. Green, "The nature of quantum dot capping ligands", *Journal of Materials Chemistry* **20** (2010) 5797-5809
- [320] F. Odobel, L. Le Pleux, Y. Pellegrin, and E. Blart, "New photovoltaic devices based on the sensitization of p-type semiconductors: Challenges and opportunities", *Accounts of Chemical Research* **43** (2010) 1063-1071
- [321] J. F. Shi, G. Xu, L. Miao, and X. Q. Xu, "P-type and pn-type dye-sensitized solar cells", *Wuli Huaxue Xuebao/Acta Physico - Chimica Sinica* **27** (2011) 1287-1299
- [322] F. Odobel, Y. Pellegrin, E. A. Gibson, A. Hagfeldt, A. L. Smeigh, and L. Hammarström, "Recent advances and future directions to optimize the performances of p-type dye-sensitized solar cells", *Coordination Chemistry Reviews* **256** (2012) 2414-2423

- [323] D. Xiong, and W. Chen, "Recent progress on tandem structured dye-sensitized solar cells", *Frontiers of Optoelectronics* **5** (2012) 371-389
- [324] S. Powar, T. Daeneke, M. T. Ma, D. Fu, N. W. Duffy, G. Götz, M. Weidelener, A. Mishra, P. Bäuerle, L. Spiccia, and U. Bach, "Highly efficient p-type dye-sensitized solar cells based on tris(1,2-diaminoethane)cobalt(II)/(III) electrolytes", *Angewandte Chemie - International Edition* **52** (2013) 602-605
- [325] F. Odobel, and Y. Pellegrin, "Recent Advances in the Sensitization of Wide-Band-Gap Nanostructured p-Type Semiconductors. Photovoltaic and Photocatalytic Applications", *The Journal of Physical Chemistry Letters* **4** (2013) 2551-2564
- [326] H. Wang, X. Zeng, Z. Huang, W. Zhang, X. Qiao, B. Hu, X. Zou, M. Wang, Y.-B. Cheng, and W. Chen, "Boosting the Photocurrent Density of p-Type Solar Cells Based on Organometal Halide Perovskite-Sensitized Mesoporous NiO Photocathodes", *Acs Applied Materials & Interfaces* **6** (2014) 12609-12617
- [327] H. Tian, B. Xu, H. Chen, E. M. J. Johansson, and G. Boschloo, "Solid-State Perovskite-Sensitized p-Type Mesoporous Nickel Oxide Solar Cells", *ChemSusChem* **7** (2014) 2150-2153
- [328] K.-C. Wang, J.-Y. Jeng, P.-S. Shen, Y.-C. Chang, E. W.-G. Diau, C.-H. Tsai, T.-Y. Chao, H.-C. Hsu, P.-Y. Lin, and P. Chen, "p-type Mesoscopic Nickel Oxide/Organometallic Perovskite Heterojunction Solar Cells", *Scientific Reports* **4** (2014)
- [329] P. P. Boix, G. Larramona, A. Jacob, B. Delatouche, I. Mora-Seró, and J. Bisquert, "Hole Transport and Recombination in All-Solid Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Sensitized TiO<sub>2</sub> Solar Cells Using CuSCN As Hole Transporter", *The Journal of Physical Chemistry C* **116** (2011) 1579-1587
- [330] L. Sun, K. Ichinose, T. Sekiya, T. Sugiura, and T. Yoshida, "Cathodic electrodeposition of p-CuSCN nanorod and its dye-sensitized photocathodic property", *Physics Procedia* **14** (2011) 12-24
- [331] T. Iwamoto, Y. Ogawa, L. Sun, M. S. White, E. D. Glowacki, M. C. Scharber, N. S. Sariciftci, K. Manseki, T. Sugiura, and T. Yoshida, "Electrochemical self-assembly of nanostructured CuSCN/rhodamine B hybrid thin film and its dye-sensitized photocathodic properties", *Journal of Physical Chemistry C* **118** (2014) 16581-16590
- [332] C. Chappaz-Gillot, R. Salazar, S. Berson, and V. Ivanova, "Room temperature template-free electrodeposition of CuSCN nanowires", *Electrochemistry Communications* **24** (2012) 1-4
- [333] C. Chappaz-Gillot, S. Berson, R. Salazar, B. Lechêne, D. Aldakov, V. Delaye, S. Guillerez, and V. Ivanova, "Polymer solar cells with electrodeposited CuSCN nanowires as new efficient hole transporting layer", *Solar Energy Materials and Solar Cells* **120** (2014) 163-167
- [334] Y. Ogawa, M. S. White, L. Sun, M. C. Scharber, N. S. Sariciftci, and T. Yoshida, "Substrate-Oriented Nanorod Scaffolds in Polymer-Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells", *ChemPhysChem* **15** (2014) 1070-1075
- [335] L. Li, T. J. Daou, I. Texier, T. T. Kim Chi, N. Q. Liem, and P. Reiss, "Highly Luminescent CuInS<sub>2</sub>/ZnS Core/Shell Nanocrystals: Cadmium-Free Quantum Dots for In Vivo Imaging", *Chemistry of Materials* **21** (2009) 2422-2429
- [336] D. Aldakov, V. Ivanova, S. Sanchez, and P. Reiss, *French patent application* (2012) 1253825
- [337] A. S. Subbiah, A. Halder, S. Ghosh, N. Mahuli, G. Hodes, and S. K. Sarkar, "Inorganic Hole Conducting Layers for Perovskite-Based Solar Cells", *The Journal of Physical Chemistry Letters* **5** (2014) 1748-1753
- [338] K. Zheng, K. Židek, M. Abdellah, W. Zhang, P. Chábbera, N. Lenngren, A. Yartsev, and T. Pullerits, "Ultrafast Charge Transfer from CdSe Quantum Dots to p-Type NiO: Hole Injection vs Hole Trapping", *The Journal of Physical Chemistry C* **118** (2014) 18462-18471
- [339] J. A. Christians, D. T. Leighton, and P. V. Kamat, "Rate limiting interfacial hole transfer in Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> solid-state solar cells", *Energy and Environmental Science* **7** (2014) 1148-1158
- [340] A. Listorti, I. Lopez-Duarte, M. V. Martinez-Diaz, T. Torres, T. DosSantos, P. R. F. Barnes, and J. R. Durrant, "Zn(ii) versus Ru(ii) phthalocyanine-sensitised solar cells. A comparison between singlet and triplet electron injectors", *Energy & Environmental Science* **3** (2010) 1573-1579
- [341] H. C. Leventis, F. O'Mahony, J. Akhtar, M. Afzaal, P. O'Brien, and S. A. Haque, "Transient Optical Studies of Interfacial Charge Transfer at Nanostructured Metal Oxide/PbS Quantum Dot/Organic Hole Conductor Heterojunctions", *Journal of the American Chemical Society* **132** (2010) 2743-2750
- [342] K. Tvrđy, P. A. Frantsuzov, and P. V. Kamat, "Photoinduced electron transfer from semiconductor quantum dots to metal oxide nanoparticles", *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **108** (2011) 29-34
- [343] P. Docampo, J. M. Ball, M. Darwich, G. E. Eperon, and H. J. Snaith, "Efficient organometal trihalide perovskite planar-heterojunction solar cells on flexible polymer substrates", *Nat Commun* **4** (2013)

- [344] T. B. Singh, S. Erten, S. Günes, C. Zafer, G. Turkmen, B. Kuban, Y. Teoman, N. S. Sariciftci, and S. Icli, "Soluble derivatives of perylene and naphthalene diimide for n-channel organic field-effect transistors", *Organic Electronics: physics, materials, applications* **7** (2006) 480-489
- [345] M. M. Shi, H. Z. Chen, J. Z. Sun, J. Ye, and M. Wang, "Fluoroperylene diimide: A soluble and air-stable electron acceptor", *Chemical Communications* **9** (2003) 1710-1711
- [346] C. Liu, Z. Liu, H. T. Lemke, H. N. Tsao, R. C. G. Naber, Y. Li, K. Banger, K. Müllen, M. M. Nielsen, and H. Sirringhaus, "High-performance solution-deposited ambipolar organic transistors based on terrylene diimides", *Chemistry of Materials* **22** (2010) 2120-2124
- [347] Y. Zhang, L. Chen, K. Zhang, H. Wang, and Y. Xiao, "A soluble ladder-conjugated star-shaped oligomer composed of four perylene diimide branches and a fluorene core: Synthesis and properties", *Chemistry - A European Journal* **20** (2014) 10170-10178
- [348] B. Lucas, A. El Amrani, A. Moliton, A. Skaiky, A. El Hajj, and M. Aldissi, "Charge transport properties in pentacene films: Evaluation of carrier mobility by different techniques", *Solid-State Electronics* **69** (2012) 99-103
- [349] J. Bisquert, "Theory of the impedance of electron diffusion and recombination in a thin layer", *Journal of Physical Chemistry B* **106** (2002) 325-333
- [350] J. Bisquert, "Theory of the impedance of charge transfer via surface states in dye-sensitized solar cells", *Journal of Electroanalytical Chemistry* **646** (2010) 43-51
- [351] F. Fabregat-Santiago, G. Garcia-Belmonte, I. Mora-Seró, and J. Bisquert, "Characterization of nanostructured hybrid and organic solar cells by impedance spectroscopy", *Physical Chemistry Chemical Physics* **13** (2011) 9083-9118
- [352] I. Mora-Seró, S. Giménez, F. Fabregat-Santiago, R. Gómez, Q. Shen, T. Toyoda, and J. Bisquert, "Recombination in quantum dot sensitized solar cells", *Accounts of Chemical Research* **42** (2009) 1848-1857
- [353] V. González-Pedro, X. Xu, I. Mora-Seró, and J. Bisquert, "Modeling high-efficiency quantum dot sensitized solar cells", *ACS Nano* **4** (2010) 5783-5790
- [354] E. M. Barea, M. Shalom, S. Giménez, I. Hod, I. Mora-Seró, A. Zaban, and J. Bisquert, "Design of injection and recombination in quantum dot sensitized solar cells", *Journal of the American Chemical Society* **132** (2010) 6834-6839
- [355] P. P. Boix, G. Larramona, A. Jacob, B. Delatouche, I. Mora-Seró, and J. Bisquert, "Hole transport and recombination in all-solid Sb 2S 3-sensitized TiO 2 solar cells using CuSCN as hole transporter", *Journal of Physical Chemistry C* **116** (2012) 1579-1587
- [356] W. J. Potscavage Jr, A. Sharma, and B. Kippelen, "Critical interfaces in organic solar cells and their influence on the open-circuit voltage", *Accounts of Chemical Research* **42** (2009) 1758-1767
- [357] X.-Y. Zhu, Q. Yang, and M. Muntwiler, "Charge-transfer excitons at organic semiconductor surfaces and interfaces", *Accounts of Chemical Research* **42** (2009) 1779-1787
- [358] M. Graetzel, R. A. Janssen, D. B. Mitzi, and E. H. Sargent, "Materials interface engineering for solution-processed photovoltaics", *Nature* **488** (2012) 304-312
- [359] N. K. Noel, S. D. Stranks, A. Abate, C. Wehrenfennig, S. Guarnera, A.-A. Haghighirad, A. Sadhanala, G. E. Eperon, S. K. Pathak, M. B. Johnston, A. Petrozza, L. M. Herz, and H. J. Snaith, "Lead-free organic-inorganic tin halide perovskites for photovoltaic applications", *Energy & Environmental Science* **7** (2014) 3061-3068
- [360] F. Hao, C. C. Stoumpos, D. H. Cao, R. P. H. Chang, and M. G. Kanatzidis, "Lead-free solid-state organic-inorganic halide perovskite solar cells", *Nature Photonics* **8** (2014) 489-494
- [361] E. Edri, S. Kirmayer, S. Mukhopadhyay, K. Gartsman, G. Hodes, and D. Cahen, "Elucidating the charge carrier separation and working mechanism of CH3NH3PbI3-xClx perovskite solar cells", *Nat Commun* **5** (2014)
- [362] D.-Y. Son, J.-H. Im, H.-S. Kim, and N.-G. Park, "11% Efficient Perovskite Solar Cell Based on ZnO Nanorods: An Effective Charge Collection System", *The Journal of Physical Chemistry C* **118** (2014) 16567-16573
- [363] D. Liu, and T. L. Kelly, "Perovskite solar cells with a planar heterojunction structure prepared using room-temperature solution processing techniques", *Nature Photonics* **8** (2014) 133-138
- [364] O. Malinkiewicz, A. Yella, Y. H. Lee, G. M. Espallargas, M. Graetzel, M. K. Nazeeruddin, and H. J. Bolink, "Perovskite solar cells employing organic charge-transport layers", *Nat Photon* **8** (2014) 128-132
- [365] J. T.-W. Wang, J. M. Ball, E. M. Barea, A. Abate, J. A. Alexander-Webber, J. Huang, M. Saliba, I. Mora-Sero, J. Bisquert, H. J. Snaith, and R. J. Nicholas, "Low-Temperature Processed Electron Collection Layers of Graphene/TiO2 Nanocomposites in Thin Film Perovskite Solar Cells", *Nano Letters* **14** (2013) 724-730

- [366] Z. Zhu, J. Ma, Z. Wang, C. Mu, Z. Fan, L. Du, Y. Bai, L. Fan, H. Yan, and D. L. Phillips, "Efficiency Enhancement of Perovskite Solar Cells through Fast Electron Extraction: The Role of Graphene Quantum Dots", *Journal of the American Chemical Society* **136** (2014) 3760-3763
- [367] S. N. Habisreutinger, T. Leijtens, G. E. Eperon, S. D. Stranks, R. J. Nicholas, and H. J. Snaith, "Enhanced hole extraction in perovskite solar cells through carbon nanotubes", *Journal of Physical Chemistry Letters* **5** (2014) 4207-4212
- [368] C. Castro, M. Pinault, D. Porterat, C. Reynaud, and M. Mayne-L'Hermite, "The role of hydrogen in the aerosol-assisted chemical vapor deposition process in producing thin and densely packed vertically aligned carbon nanotubes", *Carbon* **61** (2013) 585-594
- [369] L. Qiu, Q. Wu, Z. Yang, X. Sun, Y. Zhang, and H. Peng, "Freestanding Aligned Carbon Nanotube Array Grown on a Large-Area Single-Layered Graphene Sheet for Efficient Dye-Sensitized Solar Cell", *Small* (2014) early view, doi : 10.1002/sml.201400703
- [370] L. Ci, R. Vajtai, and P. Ajayan, "Vertically aligned large-diameter double-walled carbon nanotube arrays having ultralow density", *The Journal of Physical Chemistry C* **111** (2007) 9077-9080
- [371] D. Wang, D. Choi, J. Li, Z. Yang, Z. Nie, R. Kou, D. Hu, C. Wang, L. V. Saraf, J. Zhang, I. A. Aksay, and J. Liu, "Self-assembled tio<sub>2</sub>-graphene hybrid nanostructures for enhanced Li-ion insertion", *ACS Nano* **3** (2009) 907-914
- [372] M. Huard, F. Roussel, S. Rouzière, S. Patel, M. Pinault, M. Mayne-L'Hermite, and P. Launois, "Vertically aligned carbon nanotube-based composite: Elaboration and monitoring of the nanotubes alignment", *Journal of Applied Polymer Science* **131** (2014)
- [373] H. Yu, X. Quan, S. Chen, and H. Zhao, "TiO<sub>2</sub>-Multiwalled Carbon Nanotube Heterojunction Arrays and Their Charge Separation Capability", *The Journal of Physical Chemistry C* **111** (2007) 12987-12991
- [374] M. Ko, S. Chae, S. Jeong, P. Oh, and J. Cho, "Elastic a-Silicon Nanoparticle Backboned Graphene Hybrid as a Self-Compacting Anode for High-Rate Lithium Ion Batteries", *ACS Nano* **8** (2014) 8591-8599
- [375] H. Park Ii, J. M. Lee, J. S. Park, K. E. Lee, and S. O. Kim, "Carrier transport enhancement in bulk-heterojunction organic photovoltaics with boron or nitrogen-doped carbon nanotubes," *Applied Mechanics and Materials*, 2012, pp. 267-270.
- [376] G. Xu, B. Ding, P. Nie, L. Shen, J. Wang, and X. Zhang, "Porous nitrogen-doped carbon nanotubes derived from tubular polypyrrole for energy-storage applications", *Chemistry - A European Journal* **19** (2013) 12306-12312
- [377] F. Di Giacomo, S. Razza, F. Matteocci, A. D'Epifanio, S. Licoccia, T. M. Brown, and A. Di Carlo, "High efficiency CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>(3-x)Cl<sub>x</sub> perovskite solar cells with poly(3-hexylthiophene) hole transport layer", *Journal of Power Sources* **251** (2014) 152-156
- [378] P. Qin, N. Tetreault, M. I. Dar, P. Gao, K. L. McCall, S. R. Rutter, S. D. Ogier, N. D. Forrest, J. S. Bissett, M. J. Simms, A. J. Page, R. Fisher, M. Grätzel, and M. K. Nazeeruddin, "A Novel Oligomer as a Hole Transporting Material for Efficient Perovskite Solar Cells", *Advanced Energy Materials* (2014) under press
- [379] H. Choi, S. Paek, N. Lim, Y. H. Lee, M. K. Nazeeruddin, and J. Ko, "Efficient perovskite solar cells with 13.63 % efficiency based on planar triphenylamine hole conductors", *Chemistry - A European Journal* **20** (2014) 10894-10899
- [380] J. A. Christians, R. C. M. Fung, and P. V. Kamat, "An inorganic hole conductor for Organo-lead halide perovskite solar cells. improved hole conductivity with copper iodide", *Journal of the American Chemical Society* **136** (2014) 758-764
- [381] L. Yang, B. Xu, D. Bi, H. Tian, G. Boschloo, L. Sun, A. Hagfeldt, and E. M. J. Johansson, "Initial light soaking treatment enables hole transport material to outperform spiro-OMeTAD in solid-state dye-sensitized solar cells", *Journal of the American Chemical Society* **135** (2013) 7378-7385
- [382] M. M. Tentzeris, A. Georgiadis, and L. Roselli, "Energy Harvesting and Scavenging [Scanning the Issue]", *Proceedings of the IEEE* **102** (2014) 1644-1648
- [383] A. S. M. Zahid Kausar, A. W. Reza, M. U. Saleh, and H. Ramiah, "Energizing wireless sensor networks by energy harvesting systems: Scopes, challenges and approaches", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **38** (2014) 973-989
- [384] Z. L. Wang, G. Zhu, Y. Yang, S. Wang, and C. Pan, "Progress in nanogenerators for portable electronics", *Materials Today* **15** (2012) 532-543
- [385] K. Sangkil, R. Vyas, J. Bito, K. Niotaki, A. Collado, A. Georgiadis, and M. M. Tentzeris, "Ambient RF Energy-Harvesting Technologies for Self-Sustainable Standalone Wireless Sensor Platforms", *Proceedings of the IEEE* **102** (2014) 1649-1666

- [386] M. A. Pillai, and E. Deenadayalan, "A review of acoustic energy harvesting", *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing* **15** (2014) 949-965
- [387] R. Calìò, U. B. Rongala, D. Camboni, M. Milazzo, C. Stefanini, G. de Petris, and C. M. Oddo, "Piezoelectric energy harvesting solutions", *Sensors (Switzerland)* **14** (2014) 4755-4790
- [388] C. R. Bowen, J. Taylor, E. Le Boulbar, D. Zabek, A. Chauhan, and R. Vaish, "Pyroelectric materials and devices for energy harvesting applications", *Energy and Environmental Science* **7** (2014) 3836-3856
- [389] S. Wang, L. Lin, and Z. L. Wang, "Triboelectric nanogenerators as self-powered active sensors", *Nano Energy* **11** (2015) 436-462
- [390] A. Chirap, V. Popa, E. Coca, and D. A. Potorac, "A study on light energy harvesting from indoor environment: The autonomous sensor nodes." pp. 127-131.
- [391] C. X. Pan, W. P. Li, Y. P. Zhang, C. Z. Yu, and D. L. Li, "Research progress on nanogenerators based on nanomaterials and nanostructures", *Wuji Cailiao Xuebao/Journal of Inorganic Materials* **29** (2014) 897-904
- [392] B. Kumar, and S. W. Kim, "Energy harvesting based on semiconducting piezoelectric ZnO nanostructures", *Nano Energy* **1** (2012) 342-355
- [393] Z. L. Wang, and J. Song, "Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays", *Science* **312** (2006) 242-246
- [394] L. Lin, Y. Hu, C. Xu, Y. Zhang, R. Zhang, X. Wen, and Z. Lin Wang, "Transparent flexible nanogenerator as self-powered sensor for transportation monitoring", *Nano Energy* **2** (2013) 75-81
- [395] J. Chun, N.-R. Kang, J.-Y. Kim, M.-S. Noh, C.-Y. Kang, D. Choi, S.-W. Kim, Z. Lin Wang, and J. Min Baik, "Highly anisotropic power generation in piezoelectric hemispheres composed stretchable composite film for self-powered motion sensor", *Nano Energy* **11** (2015) 1-10
- [396] B. Saravanakumar, K. Thiyagarajan, N. R. Alluri, S. SoYoon, K. Taehyun, Z.-H. Lin, and S.-J. Kim, "Fabrication of an eco-friendly composite nanogenerator for self-powered photosensor applications", *Carbon* **84** (2015) 56-65
- [397] X. S. Zhang, M. D. Han, B. Meng, and H. X. Zhang, "High performance triboelectric nanogenerators based on large-scale mass-fabrication technologies", *Nano Energy* **11** (2015) 304-322
- [398] S. Wang, L. Lin, and Z. L. Wang, "Triboelectric nanogenerators as self-powered active sensors", *Nano Energy* **11** (2015) 436-462
- [399] S. Priya, and D. J. Inman, *Energy harvesting technologies*, 2009.
- [400] T. M. Tritt, "Thermoelectric phenomena, materials, and applications," *Annual Review of Materials Research*, 2011, pp. 433-448.
- [401] Q. Zhang, Y. Sun, W. Xu, and D. Zhu, "Organic thermoelectric materials: Emerging green energy materials converting heat to electricity directly and efficiently", *Advanced Materials* **26** (2014) 6829-6851
- [402] R. R. Søndergaard, M. Hösel, N. Espinosa, M. Jørgensen, and F. C. Krebs, "Practical evaluation of organic polymer thermoelectrics by large-area R2R processing on flexible substrates", *Energy Science & Engineering* **1** (2013) 81-88
- [403] D. Isakov, E. de Matos Gomes, B. Almeida, A. L. Kholkin, P. Zelenovskiy, M. Neradovskiy, and V. Y. Shur, "Energy harvesting from nanofibers of hybrid organic ferroelectric dabcoHReO<sub>4</sub>", *Applied Physics Letters* **104** (2014) -
- [404] X. Li, Z.-H. Lin, G. Cheng, X. Wen, Y. Liu, S. Niu, and Z. L. Wang, "3D Fiber-Based Hybrid Nanogenerator for Energy Harvesting and as a Self-Powered Pressure Sensor", *ACS Nano* **8** (2014) 10674-10681
- [405] Y. Yang, H. Zhang, G. Zhu, S. Lee, Z.-H. Lin, and Z. L. Wang, "Flexible hybrid energy cell for simultaneously harvesting thermal, mechanical, and solar energies", *ACS Nano* **7** (2012) 785-790
- [406] J. H. Lee, K. Y. Lee, M. K. Gupta, T. Y. Kim, D. Y. Lee, J. Oh, C. Ryu, W. J. Yoo, C. Y. Kang, and S. J. Yoon, "Highly Stretchable Piezoelectric-Pyroelectric Hybrid Nanogenerator", *Advanced Materials* **26** (2014) 765-769
- [407] G. Sebald, E. Lefeuvre, and D. Guyomar, "Pyroelectric energy conversion: Optimization principles", *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control* **55** (2008) 538-551
- [408] E. Lefeuvre, A. Badel, C. Richard, L. Petit, and D. Guyomar, "A comparison between several vibration-powered piezoelectric generators for standalone systems", *Sensors and Actuators, A: Physical* **126** (2006) 405-416
- [409] D. Guyomar, L. Lebrun, C. Putson, P. J. Cottinet, B. Guiffard, and S. Muensit, "Electrostrictive energy conversion in polyurethane nanocomposites", *Journal of Applied Physics* **106** (2009)
- [410] A. Eddiai, M. Meddad, D. Guyomar, A. Hajjaji, Y. Boughaleb, K. Yuse, S. Touhtouh, and B. Sahraoui, "Enhancement of electrostrictive polymer efficiency for energy harvesting with cellular polypropylene electrets", *Synthetic Metals* **162** (2012) 1948-1953



- [411] E. Blokhina, D. Galayko, P. Harte, P. Basset, and O. Feely, "Limit on converted power in resonant electrostatic vibration energy harvesters", *Applied Physics Letters* **101** (2012)
- [412] P. Basset, D. Galayko, A. M. Paracha, F. Marty, A. Dudka, and T. Bourouina, "A batch-fabricated and electret-free silicon electrostatic vibration energy harvester", *Journal of Micromechanics and Microengineering* **19** (2009)
- [413] P. Gasnier, J. Willemin, S. Boisseau, G. Despesse, C. Condemine, G. Gouvernet, and J. J. Chaillout, "An autonomous piezoelectric energy harvesting IC based on a synchronous multi-shot technique", *IEEE Journal of Solid-State Circuits* **49** (2014) 1561-1570
- [414] J. F. Christmann, E. Beigné, C. Condemine, J. Willemin, and C. Pigué, "Energy harvesting and power management for autonomous sensor nodes." pp. 1049-1054.
- [415] S. Boisseau, G. Despesse, and A. Sylvestre, "Optimization of an electret-based energy harvester", *Smart Materials and Structures* **19** (2010)
- [416] A. Takacs, H. Aubert, L. Despoisse, and S. Fredon, "Microwave energy harvesting for satellite applications", *Electronics Letters* **49** (2013) 722-724
- [417] J. M. Dilhac, R. Monthéard, M. Bafleur, V. Boitier, P. Durand-Estèbe, and P. Tounsi, "Implementation of thermoelectric generators in airliners for powering battery-free wireless sensor networks", *Journal of Electronic Materials* **43** (2014) 2444-2451
- [418] M. Bafleur, and J. M. Dilhac, "Towards energy autonomy of wireless sensors in aeronautics applications: SMARTER collaborative project." pp. 1668-1672.
- [419] A. Pothier, J. C. Orlianges, G. Zheng, C. Champeaux, A. Catherinot, D. Cros, P. Blondy, and J. Papapolymerou, "Low-loss 2-bit tunable bandpass filters using MEMS DC contact switches", *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques* **53** (2005) 354-360
- [420] E. Fourn, A. Pothier, C. Champeaux, P. Tristant, A. Catherinot, P. Blondy, G. Tanné, E. Rius, C. Person, and F. Huret, "MEMS switchable interdigital coplanar filter", *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques* **51** (2003) 320-324
- [421] S. W. Arms, C. P. Townsend, D. L. Churchill, J. H. Galbreath, and S. W. Mundell, "Power management for energy harvesting wireless sensors." pp. 267-275.
- [422] C. Lu, V. Raghunathan, and K. Roy, "Efficient design of micro-scale energy harvesting systems", *Emerging and Selected Topics in Circuits and Systems, IEEE Journal on* **1** (2011) 254-266
- [423] J. M. Gilbert, and F. Balouchi, "Comparison of energy harvesting systems for wireless sensor networks", *International Journal of Automation and Computing* **5** (2008) 334-347
- [424] B. Kumar, and S.-W. Kim, "Energy harvesting based on semiconducting piezoelectric ZnO nanostructures", *Nano Energy* **1** (2012) 342-355
- [425] P. Yang, H. Yan, S. Mao, R. Russo, J. Johnson, R. Saykally, N. Morris, J. Pham, R. He, and H.-J. Choi, "Controlled growth of ZnO nanowires and their optical properties", *Advanced Functional Materials* **12** (2002) 323
- [426] C. Geng, Y. Jiang, Y. Yao, X. Meng, J. A. Zapien, C. S. Lee, Y. Lifshitz, and S. T. Lee, "Well-Aligned ZnO Nanowire Arrays Fabricated on Silicon Substrates", *Advanced Functional Materials* **14** (2004) 589-594
- [427] G. Zhu, A. C. Wang, Y. Liu, Y. Zhou, and Z. L. Wang, "Functional Electrical Stimulation by Nanogenerator with 58 V Output Voltage", *Nano Letters* **12** (2012) 3086-3090
- [428] A. Mei, X. Li, L. Liu, Z. Ku, T. Liu, Y. Rong, M. Xu, M. Hu, J. Chen, and Y. Yang, "A hole-conductor-free, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability", *Science* **345** (2014) 295-298
- [429] S.-G. Li, K.-J. Jiang, M.-J. Su, X.-P. Cui, J.-H. Huang, Q.-Q. Zhang, X.-Q. Zhou, L.-M. Yang, and Y.-L. Song, "Inkjet printing of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> on a mesoscopic TiO<sub>2</sub> film for highly efficient perovskite solar cells", *Journal of Materials Chemistry A* (2015)
- [430] A. Barbot, "Dopage par co-sublimation de semi-conducteurs organiques pour la conversion en énergie ; applications aux cellules photovoltaïques," Université de Limoges, 2014.
- [431] A. Barbot, C. Di Bin, B. Lucas, B. Ratier, and M. Aldissi, "N-type doping and thermoelectric properties of co-sublimed cesium-carbonate-doped fullerene", *Journal of Materials Science* **48** (2013) 2785-2789
- [432] A. Georgiadis, A. Collado, S. Via, and C. Meneses, "Flexible hybrid solar/EM energy harvester for autonomous sensors."
- [433] S. Lee, S. H. Bae, L. Lin, S. Ahn, C. Park, S. W. Kim, S. N. Cha, Y. J. Park, and Z. L. Wang, "Flexible hybrid cell for simultaneously harvesting thermal and mechanical energies", *Nano Energy* **2** (2013) 817-825
- [434] Y. Yang, H. Zhang, G. Zhu, S. Lee, Z. H. Lin, and Z. L. Wang, "Flexible hybrid energy cell for simultaneously harvesting thermal, mechanical, and solar energies", *ACS Nano* **7** (2013) 785-790
- [435] Y. Eun, D. S. Kwon, M. O. Kim, I. Yoo, J. Sim, H. J. Ko, K. H. Cho, and J. Kim, "A flexible hybrid strain energy harvester using piezoelectric and electrostatic conversion", *Smart Materials and Structures* **23** (2014)

- [436] A. Moliton, A. Bellati, B. Lucas, and B. Ratier, "Thermoelectric power stability of the polyparaphenylene implanted with Cesium ions", *Synthetic Metals* **101** (1999) 351-352
- [437] R. Antony, A. Moliton, B. Ratier, and C. Moussant, "Ion beam assisted deposition of organic light emitting devices: Enhanced optoelectronic properties", *EPJ Applied Physics* **4** (1998) 45-51
- [438] R. Antony, A. Moliton, and B. Lucas, "Organic light-emitting devices obtained with helium-ion-beam-assisted deposition process", *Applied Physics A: Materials Science and Processing* **70** (2000) 185-195
- [439] D. Troadec, G. Veriot, R. Antony, and A. Moliton, "Organic light-emitting diodes based on multilayer structures", *Synthetic Metals* **124** (2001) 49-51
- [440] A. El Amrani, B. Lucas, and A. Moliton, "Device based on the coupling of an organic light-emitting diode with a photoconductive material", *Thin Solid Films* **516** (2008) 1626-1628
- [441] A. El Amrani, B. Lucas, and A. Moliton, "Electrical characterizations of a pentacene-based thin film transistor under optical excitation", *EPJ Applied Physics* **41** (2008) 19-28
- [442] J. Rani, P. Chauhan, and R. Tripathi, "Li-Fi (Light Fidelity)-the future technology in wireless communication", *International Journal of Applied Engineering Research* **7** (2012) 1517-1520
- [443] D. Tsonev, S. Videv, and H. Haas, "Light fidelity (Li-Fi): Towards all-optical networking."
- [444] H. Elgala, R. Mesleh, and H. Haas, "Indoor optical wireless communication: Potential and state-of-the-art", *IEEE Communications Magazine* **49** (2011) 56-62
- [445] D. Tsonev, H. Chun, S. Rajbhandari, J. J. D. McKendry, S. Videv, E. Gu, M. Haji, S. Watson, A. E. Kelly, G. Faulkner, M. D. Dawson, H. Haas, and D. O'Brien, "A 3-Gb/s single-LED OFDM-based wireless VLC link using a gallium nitride  $\mu$  LED", *IEEE Photonics Technology Letters* **26** (2014) 637-640
- [446] H. Chun, P. Manousiadis, S. Rajbhandari, D. A. Vithanage, G. Faulkner, D. Tsonev, J. J. D. McKendry, S. Videv, E. Xie, E. Gu, M. D. Dawson, H. Haas, G. A. Turnbull, I. D. W. Samuel, and D. C. O'Brien, "Visible light communication using a blue GaN  $\mu$  LED and fluorescent polymer color converter", *IEEE Photonics Technology Letters* **26** (2014) 2035-2038
- [447] P. A. Haigh, Z. Ghassemlooy, S. Rajbhandari, and I. Papakonstantinou, "Visible light communications using organic light emitting diodes", *IEEE Communications Magazine* **51** (2013) 148-154
- [448] H. Chun, C. J. Chiang, A. Monkman, and D. O'Brien, "A study of illumination and communication using organic light emitting diodes", *Journal of Lightwave Technology* **31** (2013) 3511-3517
- [449] P. A. Haigh, F. Bausi, T. Kanesan, S. T. Le, S. Rajbhandari, Z. Ghassemlooy, I. Papakonstantinou, W. Popoola, A. Burton, H. L. Minh, A. D. Ellis, and F. Cacialli, "A 20-Mb/s VLC link with a polymer LED and a multilayer perceptron equalizer", *IEEE Photonics Technology Letters* **26** (2014) 1975-1978
- [450] M. A. Green, A. Ho-Baillie, and H. J. Snaith, "The emergence of perovskite solar cells", *Nat Photon* **8** (2014) 506-514
- [451] C. S. Ponseca Jr, T. J. Savenije, M. Abdellah, K. Zheng, A. Yartsev, T. r. Pascher, T. Harlang, P. Chabera, T. Pullerits, and A. Stepanov, "Organometal Halide Perovskite Solar Cell Materials Rationalized: Ultrafast Charge Generation, High and Microsecond-Long Balanced Mobilities, and Slow Recombination", *Journal of the American Chemical Society* **136** (2014) 5189-5192
- [452] C. Wehrenfennig, G. E. Eperon, M. B. Johnston, H. J. Snaith, and L. M. Herz, "High charge carrier mobilities and lifetimes in organolead trihalide perovskites", *Advanced Materials* **26** (2014) 1584-1589
- [453] S. Bai, Z. Wu, X. Wu, Y. Jin, N. Zhao, Z. Chen, Q. Mei, X. Wang, Z. Ye, T. Song, R. Liu, S. T. Lee, and B. Sun, "High-performance planar heterojunction perovskite solar cells: Preserving long charge carrier diffusion lengths and interfacial engineering", *Nano Research* (2014)
- [454] K. Wu, A. Bera, C. Ma, Y. Du, Y. Yang, L. Li, and T. Wu, "Temperature-dependent excitonic photoluminescence of hybrid organometal halide perovskite films", *Physical Chemistry Chemical Physics* **16** (2014) 22476-22481
- [455] N. K. Noel, A. Abate, S. D. Stranks, E. S. Parrott, V. M. Burlakov, A. Goriely, and H. J. Snaith, "Enhanced photoluminescence and solar cell performance via Lewis base passivation of organic-inorganic lead halide perovskites", *ACS Nano* **8** (2014) 9815-9821
- [456] M. De Bastiani, V. D'Innocenzo, S. D. Stranks, H. J. Snaith, and A. Petrozza, "Role of the crystallization substrate on the photoluminescence properties of organolead mixed halides perovskites", *APL Materials* **2** (2014)
- [457] N. Kitazawa, M. Aono, and Y. Watanabe, "Synthesis and luminescence properties of lead-halide based organotinorganic layered perovskite compounds ( $\text{CnH}_{2n+1}\text{NH}_3$ )  $2\text{PbI}_4$  ( $n=4, 5, 7, 8$  and  $9$ )", *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **72** (2011) 1467-1471
- [458] G. Xing, N. Mathews, S. S. Lim, N. Yantara, X. Liu, D. Sabba, M. Grätzel, S. Mhaisalkar, and T. C. Sum, "Low-temperature solution-processed wavelength-tunable perovskites for lasing", *Nat Mater* **13** (2014) 476-480

- [459] F. Deschler, M. Price, S. Pathak, L. E. Klintberg, D. D. Jarausch, R. Higler, S. Hüttner, T. Leijtens, S. D. Stranks, H. J. Snaith, M. Atatüre, R. T. Phillips, and R. H. Friend, "High photoluminescence efficiency and optically pumped lasing in solution-processed mixed halide perovskite semiconductors", *Journal of Physical Chemistry Letters* **5** (2014) 1421-1426
- [460] M. Era, S. Morimoto, T. Tsutsui, and S. Saito, "Organic-inorganic heterostructure electroluminescent device using a layered perovskite semiconductor (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub>", *Applied Physics Letters* **65** (1994) 676-678
- [461] Z. K. Tan, R. S. Moghaddam, M. L. Lai, P. Docampo, R. Higler, F. Deschler, M. Price, A. Sadhanala, L. M. Pazos, D. Credgington, F. Hanusch, T. Bein, H. J. Snaith, and R. H. Friend, "Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite", *Nature nanotechnology* (2014)
- [462] K. Chondroudis, and D. B. Mitzi, "Electroluminescence from an organic-inorganic perovskite incorporating a quaterthiophene dye within lead halide perovskite layers", *Chemistry of Materials* **11** (1999) 3028-3030
- [463] L. Gil-Escrig, G. Longo, A. Pertegás, C. Roldán-Carmona, A. Soriano, M. Sessolo, and H. J. Bolink, "Efficient photovoltaic and electroluminescent perovskite devices", *Chemical Communications* **51** (2015) 569-571
- [464] T. Hattori, T. Taira, M. Era, T. Tsutsui, and S. Saito, "Highly efficient electroluminescence from a heterostructure device combined with emissive layered-perovskite and an electron-transporting organic compound", *Chemical Physics Letters* **254** (1996) 103-108
- [465] E. R. Dohner, E. T. Hoke, and H. I. Karunadasa, "Self-Assembly of Broadband White-Light Emitters", *Journal of the American Chemical Society* **136** (2014) 1718-1721
- [466] M. J. Bowers, J. R. McBride, and S. J. Rosenthal, "White-light emission from magic-sized cadmium selenide nanocrystals", *Journal of the American Chemical Society* **127** (2005) 15378-15379
- [467] S. Zhang, P. Audebert, Y. Wei, A. A. Choueiry, G. Lanty, A. Bréhier, L. Galmiche, G. Clavier, C. Boissière, J. S. Lauret, and E. Deleporte, "Preparations and characterizations of luminescent two dimensional organic-inorganic perovskite semiconductors", *Materials* **3** (2010) 3385-3406
- [468] Y. Wei, P. Audebert, L. Galmiche, J. S. Lauret, and E. Deleporte, "Photostability of 2D organic-inorganic hybrid perovskites", *Materials* **7** (2014) 4789-4802
- [469] J. Even, L. Pedesseau, and C. Katan, "Analysis of multivalley and multibandgap absorption and enhancement of free carriers related to exciton screening in hybrid perovskites", *Journal of Physical Chemistry C* **118** (2014) 11566-11572
- [470] J. Even, L. Pedesseau, J. M. Jancu, and C. Katan, "DFT and  $k \cdot p$  modelling of the phase transitions of lead and tin halide perovskites for photovoltaic cells", *Physica Status Solidi - Rapid Research Letters* **8** (2014) 31-35
- [471] K. Gauthron, J. S. Lauret, L. Doyennette, G. Lanty, A. A. Choueiry, S. J. Zhang, A. Brehier, L. Largeau, O. Mauguin, J. Bloch, and E. Deleporte, "Optical spectroscopy of two-dimensional layered (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> perovskite", *Optics Express* **18** (2010) 5912-5919